-> see pages 30-31

JP2002002118A

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2002-2118(P2002-2118A)

(43)【公開日】

平成14年1月8日(2002. 1.8)

Public Availability

(43)【公開日】

平成14年1月8日(2002. 1.8)

Technical

(54)【発明の名称】

光学記録媒体

(51)【国際特許分類第7版】

B41M 5/26

C09B 29/09 CLA

45/00

67/22

G11B 7/24 516

[FI]

C09B 29/09 CLA C

45/00

67/22 A

G11B 7/24 516

B41M 5/26 Y

【請求項の数】

7

【出願形態】

OL

【全頁数】

32

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2002 - 2118 (P2002 -

2118A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 14 year January 8 day (2002.1 . 8)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 14 year January 8 day (2002.1 . 8)

(54) [Title of Invention]

OPTICAL RECORDING MEDIUM

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

B41M 5/26

C09B 29/09 CLA

45/00

67/22

G11B 7/24 516

[FI]

C09B 29/09 CLA C

45/00

67/22 A

G11B 7/24 516

B41M 5/26 Y

[Number of Claims]

7

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

32

JP2002002118A

【テーマコード(参考)】

2H1115D029

【F ターム(参考)】

2H111 EA03 EA12 EA22 EA25 EA33 FB42 5D029 JA04 JC17 JC20

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願2001-117706(P2001-117706)

(22)【出願日】

平成13年4月17日(2001. 4. 17)

Foreign Priority

(31)【優先権主張番号】

特願2000-114611(P2000-114611)

(32)【優先日】

平成12年4月17日(2000. 4. 17)

(33)【優先権主張国】

日本(JP)

Parties

Applicants

(71)【出願人】

【識別番号】

000005968

【氏名又は名称】

三菱化学株式会社

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

照田 尚

【住所又は居所】

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

[Theme Code (For Reference)]

2 H1115D029

[F Term (For Reference)]

2 H111 EA03 EA12 EA22 EA25 EA33 FB42 5D029 JA04

JC17 JC20

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application 2001 - 117706 (P2001 - 117706)

(22) [Application Date]

Heisei 13 year April 17 day (2001.4.17)

(31) [Priority Application Number]

Japan Patent Application 2000 - 114611 (P2000 - 114611)

(32) [Priority Date]

2000 April 17 days (2000.4.17)

(33) [Priority Country]

Japan (JP)

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000005968

[Name]

MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (DB 69-056-6740)

[Address]

Tokyo Prefecture Chiyoda-ku Marunouchi 2-5-2

(72) [Inventor]

[Name]

Illuminating rice field furthermore

[Address]

Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Aoba-ku Kamoshitacho No. 1000 Mitsubishi Chemical Corporation IDD KO OSK KTAO) Valeshama Cantal Bassarah I sharatar

(72)【発明者】

【氏名】

畑 理恵子

【住所又は居所】

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)【発明者】

【氏名】

今村 悟

【住所又は居所】

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内

Agents

(74)【代理人】

【識別番号】

100103997

【弁理士】

【氏名又は名称】

長谷川 曉司

Abstract

(57)【要約】

【課題】

記録感度に優れ、高速での記録に適した光学 記録媒体を提供する。

【解決手段】

基板上に、レーザーによる書きこみ及び/または 読み取り可能な記録層を設けた光学記録媒体 であり、該記録層が、構造の異なる 2 以上のア ゾ系化合物と、2価以上の金属イオンとで構成さ れるキレート色素を含有し、アゾ系化合物から 選ばれることを特徴とする光学記録媒体。

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に、レーザーによる書きこみ及び/または

(DB 69-056-6740) Yokohama Central Research Laboratory

(72) [Inventor]

[Name]

field Rieko

[Address]

Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Aoba-ku Kamoshitacho No. 1000 Mitsubishi Chemical Corporation (DB 69-056-6740) Yokohama Central Research Laboratory

(72) [Inventor]

[Name]

Imamura Satoru

[Address]

Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Aoba-ku Kamoshitacho No. 1000 Mitsubishi Chemical Corporation (DB 69-056-6740) Yokohama Central Research Laboratory

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Identification Number]

100,103,997

[Patent Attorney]

[Name]

Hasegawa Koji

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

It is superior in recording sensitivity, it offers optical recording medium which is suited forrecord with high speed.

[Means to Solve the Problems]

optical recording medium, where on substrate, with optical recording medium which provides entry and/or readable recording layer with laser, said recording layer, contains chelate dye which with the azo type compound of 2 or more where structure differs and metal ion of bivalent or greater isformed, is chosen from azo type compound and makes feature

[Claim(s)]

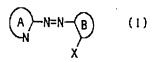
[Claim 1]

On substrate, with optical recording medium which provides

読み取り可能な記録層を設けた光学記録媒体であり、該記録層が、構造の異なる 2 以上のアゾ系化合物と、2価以上の金属イオンとで構成されるキレート色素を含有し、

該アゾ系化合物が、各々下記一般式(I)及び一般式(II)で表されるアゾ系化合物から選ばれることを特徴とする光学記録媒体。

【化1】



(式中、環 A は置換基を有していても良い芳香族複素環を表す。環 B は芳香族炭化水素環、芳香族複素環、またはこれらに飽和環が縮合してなる環を表し、これらはいずれも X の他に置換基を有していてもよい。X は活性水素を有する基を表す。)

【化2】

(式中、環 C は置換基を有していても良い芳香族複素環を表す。環 D は芳香族炭化水素環、芳香族複素環、またはこれらに飽和環が縮合してなる環を表し、これらはいずれも X の他に置換基を有していてもよい。X は活性水素を有する基を表す。)

【請求項2】

キレート色素 1 分子中に含まれる 2 以上のアゾ系化合物が、環 A 又は環 C の環構造、及び、環 B 又は環 D の環構造の少なくともいずれか一方において互いに異なることを特徴とする、請求項 1 記載の光学記録媒体。

【請求項3】

キレート色素 1 分子中に含まれる 2 以上のアゾ系化合物が、いずれも下記一般式(III)で表される、請求項 1 または 2 記載の光学記録媒体。

【化3】

entry and/or readable recording layer with the laser, said recording layer, contains chelate dye which with azo type compound of 2 or more where structure differs and metal ion of bivalent or greater is formed,

optical recording medium. where said azo type compound, is chosen from azo type compound which is displayed with each below-mentioned General Formula (II) and General Formula (II) and makes feature

[Chemical Formula 1]

(In Formula, ring A displays aromatic heterocycle which is good havingpossessed substituent. ring B aromatic hydrocarbon ring, aromatic heterocycle, or saturated ring condensing in these, displays thering which becomes, as for these in each case as for optionally substituted, X displays group which possesses active hydrogen to other than X.)

[Chemical Formula 2]

(In Formula, ring C displays aromatic heterocycle which is good havingpossessed substituent. ring D aromatic hydrocarbon ring, aromatic heterocycle, or saturated ring condensing in these, displays thering which becomes, as for these in each case as for optionally substituted, X displays group which possesses active hydrogen to other than X.)

[Claim 2]

azo type compound of 2 or more which are included in chelate dye 1 molecule, differs mutually ring structure, and in ring B or ring D of ring A or ring C atleast any one of ring structure, optical recording medium. which it makesfeature, states in Claim 1

[Claim 3]

optical recording medium. where azo type compound of 2 or more which are included in chelate dye 1 molecule, in each case is displayed with below-mentioned general formula (III), states in Claim 1 or 2

[Chemical Formula 3]

JP2002002118A

$$\begin{array}{c|c}
\hline
E & \\
N & \\
N & \\
X
\end{array}$$
(111)

(式中、環Eは置換基を有していても良い芳香族 炭化水素環、あるいは置換基を有していてもよ い芳香族複素環を表す。環 F は芳香族炭化水 素環またはこれに飽和環が縮合してなる環を表 し、これらはいずれも X の他に置換基を有して いてもよい。X は活性水素を有する基を表す。)

【請求項4】

記録層が、請求項1ないし3のいずれかに記載のキレート色素を、複数種含有することを特徴とする光学記録媒体。

【請求項5】

記録層に含まれる全色素量に占める、該キレート色素の割合が 5mol%以上である、請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の光学記録媒体。

【請求項6】

記録層に含まれる全色素量に占める、該キレート色素の割合が 5~95mol%である、請求項 5 記載の光学記録媒体。

【請求項7】

記録層に含まれる全色素中、該キレート色素を除いた残部が、一般式(I)および一般式(II)で表されるアゾ系化合物から選ばれた、同一構造のアゾ系化合物のみを配位子として有するキレート色素である、請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の光学記録媒体。

Specification

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、記録層にアゾ系化合物と金属とのキレート色素を用いた光学記録媒体に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

レーザーを用いる光学記録は、高密度の情報 の記録保存及びその再生を可能とするため、近 年特に開発が取りすすめられている。 (In Formula, ring E displays aromatic hydrocarbon ring, or optionally substituted aromatic heterocycle which isgood having possessed substituent. Ring F aromatic hydrocarbon ring or saturated ring condensing in this, displays thering which becomes, as for these in each case as for optionally substituted. X displays group which possesses active hydrogen to other than X.)

[Claim 4]

recording layer, multiple kinds contains chelate dye which is stated in any of Claims 1 through 3, optical recording medium, which is made feature

[Claim 5]

It occupies in full color elementary quantity which is included in the recording layer, ratio of said chelate dye is 5 mol % or more, optical recording medium. which is stated in the any of Claims 1 through 3

[Claim 6]

It occupies in full color elementary quantity which is included in the recording layer, ratio of said chelate dye is 5 - 95 mol%, optical recording medium, which is stated in Claim 5

[Claim 7]

It is a chelate dye where in full color element which is included in the recording layer, remainder which excludes said chelate dye, was chosen from azo type compound which is displayed with General Formula (II) and General Formula (II), possesses only the azo type compound of same structure as ligand, optical recording medium. which is stated in the any of Claims 1 through 6

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

this invention is something regarding optical recording medium which uses chelate dye of the azo type compound and metal for recording layer.

[0002]

[Prior Art]

As for optical recording which uses laser, in order record retention of information of high density and to make its regeneration possible, recentlyespecially development takes

年特に開発が取りすすめられている。

該記録に用いる媒体として、従来提案されている光学記録媒体としては、光磁気記録媒体、相変化型光学記録媒体、有機色素系光学記録媒体等がある。

[0003]

これらの中で、安価で製造プロセスも簡便であるという点で、有機色素系光学記録媒体は優位なものであると考えられている。

有機色素系光学記録媒体の一例としては、反射率の高い金属層を有機色素層の上に積層した追記可能なコンパクトディスク(CD-R)が挙げられる。

[0004]

CD-R の記録層に用いる色素としては、シアニン色素、フタロシアニン色素、金属キレート系色素など種々のものが提案され実用化されているが、本発明者らは、耐光性、耐環境性に優れる金属キレート色素に着目し、特再表平3-818057、特開平 6-65514 などに始まり、この系統の色素を用いた光学記録媒体を多数提案してきた。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】

一般に光学記録媒体には、記録用レーザー光に対して高感度であること、保存安定性が良いこと、耐光性が良いこと、記録パワーなどのマージンが広いこと、反射率が高いことなどが求められ、光学記録媒体に使用する色素に対しても、これらを実現できる性能を有することが求められる。

ところが、これらの性質を同時に満足させることは、従来非常に困難であった。

相互に弱い部分を補うような組み合わせで、複数種の色素を混合して用いた場合でも、一般的に、低い性能の色素の性質が強く現れる傾向が見られるため、単に色素を混合することでは光学記録媒体の性能改善には効果が不十分であった。

[0006]

【課題を解決するための手段】

本発明者らはこの目的を達成するべく、鋭意検討を重ねた結果、構造の異なる複数のアゾ系化合物がひとつの金属に配位した、アゾ金属キレート色素を記録層に用いることにより、光学記録

and is advanced.

There is a magneto-optical recording medium, phase change type optical recording medium, organic dye optical recording medium etc as optical recording medium which is proposed untilrecently as medium which is used for said record.

[0003]

In point that, organic dye optical recording medium among these, also production process issimple with inexpensive, is thought that they are preferential ones.

As one example of organic dye optical recording medium, you can list postscript possible compact disk (CD-R) which laminates metal layer where reflectivity is high on the organic dye layer.

[0004]

various ones such as cyanine dye, phthalocyanine pigment and metal chelate dye are proposed as the dye which is used for recording layer of CD-R, are utilized, but asfor these inventors, you paid attention to metal chelate dye which is superior in light resistance, environmental resistance, started in special re-chart Hei 3-818057. Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-65514, etc large number youproposed optical recording medium which uses dye of this system.

[0005]

[Problems to be Solved by the Invention]

Generally, it is a high sensitivity in optical recording medium vis-a-vis recording laser light, storage stability is good, light resistance is good, recording power or other margin is wide, etc reflectivity beinghigh is sought, vis-a-vis dye which is used for optical recording medium, itpossesses performance which can actualize these is sought.

However, as for satisfying these property simultaneously, it was verydifficult until recently.

With kind of combination which supplies mutually weak portion, mixing dye of multiple kinds, even with when it uses, because you cansee tendency where of generally, property of dye low performance appears strongly, with simply mixing dye effect was insufficient in performance improvement of optical recording medium.

[0006]

[Means to Solve the Problems]

property of plural which is sought from optical recording medium by fact that these inventors in order that this objective is achieved, azo type compound of plural where structure differs coordination did result of repeating the

JP2002002118A

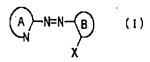
媒体に求められる複数の性質を同時に改善できることを見出した。

[0007]

すなわち本発明は、基板上に、レーザーによる 書きこみ及び/または読み取り可能な記録層を 設けた光学記録媒体であり、該記録層が、構造 の異なる2以上のアゾ系化合物と、2価以上の 金属イオンとで構成されるキレート色素を含有 し、該アゾ系化合物が、各々下記一般式(I)及び 一般式(II)で表されるアゾ系化合物から選ばれ ることを特徴とする光学記録媒体に存する。

[0008]

【化4】



[0009]

(式中、環 A は置換基を有していても良い芳香族複素環を表す。環 B は芳香族炭化水素環、芳香族複素環、またはこれらに飽和環が縮合してなる環を表し、これらはいずれも X の他に置換基を有していてもよい。X は活性水素を有する基を表す。)

[0010]

【化5】

[0011]

(式中、環 C は置換基を有していても良い芳香族複素環を表す。環 D は芳香族炭化水素環、芳香族複素環、またはこれらに飽和環が縮合してなる環を表し、これらはいずれも X の他に置換基を有していてもよい。X は活性水素を有する基を表す。)

[0012]

【発明の実施の形態】

以下本発明につき詳細に説明する。

diligent investigation, in one metal, uses azo metal chelate dye for recording layer, can be improveddiscovered simultaneously.

[0007]

Namely as for this invention, on substrate, with optical recording medium which providesentry and/or readable recording layer with laser, said recording layer, contains chelate dye whichwith azo type compound of 2 or more where structure differs and metal ion of the bivalent or greater is formed, it exists in optical recording medium where said azo type compound, is chosenfrom azo type compound which is displayed with each below-mentioned General Formula (I) and General Formula (II) and makes feature.

[8000]

[Chemical Formula 4]

[0009]

(In Formula, ring A displays aromatic heterocycle which is good havingpossessed substituent. ring B aromatic hydrocarbon ring, aromatic heterocycle, or saturated ring condensing in these, displays thering which becomes, as for these in each case as for optionally substituted, X displays group which possesses active hydrogen to other than X.)

[0010]

[Chemical Formula 5]

[0011]

(In Formula, ring C displays aromatic heterocycle which is good havingpossessed substituent. ring D aromatic hydrocarbon ring. aromatic heterocycle. or saturated ring condensing in these, displays thering which becomes, as for these in each case as for optionally substituted. X displays group which possesses active hydrogen to other than X.)

[0012]

[Embodiment of the Invention]

You explain in detail concerning below this invention.

本発明の、アゾ系化合物と金属から形成される アゾ金属キレート色素を記録層に用いた光学記 録媒体は、例えば耐光性、耐環境性が良好でし かも記録感度が高い等、複数の要求性能を同 時に満たすことが可能であるという特徴を有し ている。

[0013]

一般式(I)および(II)において、環 A および環 C は芳香族複素環であり、これらの複素環は置換 基を有していてもよい。

環 A および環 C としては 5 員環および/または 6 員環が、1 つないし 3 つ縮環した構造が好まし く、単環または2縮合環がより好ましい。

具体的には下記の構造が挙げられる。

[0014]

【化6】

As for optical recording medium which uses azo metal chelate dye which is formed, from azo type compound and metal of this invention for recording layer, for example light resistance, environmental resistance being satisfactory, furthermore recording sensitivity such as is high, fills up the required performance of plural simultaneously, it has possessed feature that it is possible.

[0013]

In General Formula (I) and (II), as for ring A and ring C with aromatic heterocycle, as for these heterocycle optionally substituted.

5 -member ring and/or 6-member ring, one or structure which 3 condensed ring is done are desirableas ring A and ring C, monocycle or 2 fused ring are moredesirable.

1

You can list below-mentioned structure concretely.

[0014]

[Chemical Formula 6]

$$\begin{array}{c} R_{1} \\ R_{1} \\ R_{1} \\ \end{array} \begin{array}{c} R_{1} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} R_{1}$$

[0015]

同一環構造中の R_i は全て同じでも、

異なっていてもよく、

水素原子、

メチル基、

エチル基、

n-プロピル基、

イソプロピル基、

n-ブチル基、

sec-ブチル基、

[0015]

As for R₁ in same ring structure being all same,

It is possible to differ,

hydrogen atom,

methyl group,

ethyl group.

n- propyl group.

isopropyl group,

n-butyl group.

s-butyl group.

Page 8 Paterra Instant MT Machine Translation

tert- ブチル基、

n-ペンチル基、

n-ヘキシル基などの炭素数 1 から 6 の直鎖または分岐のアルキル基、

シクロプロピル基、

シクロブチル基、

シクロペンチル基、

シクロヘキシル基などの炭素数 3 から 6 の環状 アルキル基、

メトキシ基、

エトキシ基、

n-プロポキシ基、

イソプロポキシ基、

n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert- ブトキシ基、 n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基など の炭素数1から6のアルコキシ基、アセチル基、 プロピオニル基、プチリル基、イソプチリル基、 バレリル基、イソバレリル基、ピバロイル基、へ キサノイル基、ヘプタノイル基などの炭素数1か ら7のアルキルカルボニル基、ビニル基、1-プロ ペニル基、アリル基、イソプロペニル基、2-プテ ニル基、1.3-ブタジエニル基、1-ペンテニル基、 1-ヘキセニル基などの炭素数2から6の直鎖ま たは分岐のアルケニル基、シクロペンテニル 基、シクロヘキセニル基などの炭素数 3 から 6 の環状アルケニル基、フッ素原子、塩素原子、 臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、ホ ルミル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒド ロキシメチル基、ヒドロキシエチル基などの炭素 数 1 から 6 のヒドロキシアルキル基、メトキシカ ルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキ シカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、 n-ブトキシカルボニル基、sec-ブトキシカルボニ ル基、tert- ブトキシカルボニル基、n-ペンチル オキシカルボニル基、n-ヘキシルオキシカルボ ニル基などの炭素数2から7のアルコキシカル ボニル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、メチル アミノ基、エチルアミノ基、n-プロピルアミノ基、n-ブチルアミノ基などの炭素数 1 から 6 のアルキ ルアミノ基ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、 ジ-n- プロピルアミノ基、ジ-n- ブチルアミノ基な どの炭素数 1 から 12 のジアルキルアミノ基メト キシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメ チル基、n-プロポキシカルボニルメチル基、イソ プロポキシカルボニルエチル基などの炭素数 3 から7のアルコキシカルボニルアルキル基、メチ ルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、

t- butyl basis,

n- pentyl group,

alkyl group. of n- hexyl group or other carbon number 1 to 6 straight chain or branch

cyclopropyl group.

cyclobutyl group.

cyclopentyl group.

cyclohexyl group or other carbon number 3 to 6 cyclic alkyl group.

methoxy group.

ethoxy group,

n- propoxy group,

isopropoxy group.

n-butoxy group, s-butoxy group, t-butoxy group, npentyloxy group, n- hexyloxy group or other carbon number 1 to 6 alkoxy group、acetyl group、propanoyl group、プ dust jp11 basis, iso od dust jp11 basis and alkyl carbonyl group, vinyl group, 1- propenyl group, allyl group, isopropenyl group, 2- 7 thenyl basis of valeryl group, isovaleryl group, pivaloyl group, hexanoyl group, heptanoyl group or other carbon number 1 to 7, 1 and 3 -butadienyl group, 1- pentenyl group, 1- hexenyl group or other carbon number 2 to 6 straight chain or branch alkenyl group, cyclopentenyl group-containing, cyclohexenyl group or other carbon number 3 to 6 annular alkenyl group. fluorine atom, chlorine atom, bromine atom, iodine atom or other halogen atom, formyl group, hydroxyl group, carboxyl group, hydroxymethyl group, hydroxyethyl group or other carbon number 1 to 6 hydroxyalkyl group. methoxycarbonyl group, ethoxy carbonyl group, npropoxy carbonyl group, isopropoxy carbonyl group, nbutoxy carbonyl group, s-butoxy carbonyl group, t-Bu ibis ti carbonyl group and n- pentyloxy carbonyl group, nhexyloxy carbonyl group or other carbon number 2 to 7 alkoxy carbonyl group, nitro group, cyano group, amino group, methylamino group, ethylamino group, n-propyl amino group, n- butyl amino group or other carbon number 1 to 6 alkyl amino group dimethylamino group, diethyl amino base, di-n-propylamino basis, From carbon number 7 which is possible to possess aryl group, substituent of 16 from the carbon number 6 which is possible to possess alkoxy carbonyl alkyl group, methylthio group, ethyl thio group, n-propyl thio group, s-butyl thio group, t-butyl thio group, n-pentyl thio group, n-hexylthio group or other carbon number 1 to 6 alkyl thio group methyl sulfonyl group, ethyl sulfonyl group, n- propyl sulfonyl group, isopropyl sulfonyl group, n- butyl sulfonyl group, s-butyl sulfonyl

sec-ブチルチオ基、tert- ブチルチオ基、n-ペンチルチオ基、n-ヘキシルチオ基などの炭素数 1 から 6 のアルキルチオ基メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、n-プロピルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、n-プチルスルホニル基、sec-ブチルスルホニル基、tert- ブチルスルホニル基、n-ペンチルスルホニル基、n-ヘキシルスルホニル基などの炭素数 1 から 6 のアルキルスルホニル基置換基を有してもよい炭素数 6 から 16 のアリール基、置換基を有してもよい炭素数 7 から 17 のアリールカルボニル基、

[0016]

【化7】

 $-CR_2 = C(CN)R_3$

 $(R_2 は水素原子またはメチル基、エチル基、<math>n$ -プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert- ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基などの炭素数 1 から 6 のアルキル基を表し、 R_3 はシアノ基またはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、tert- ブトキシカルボニル基、tert- ブトキシカルボニル基、tert- ブトキシカルボニル基、tert- ブトキシカルボニル基を表かる 2 から 7 のアルコキシカルボニル基を表す。)

[0017]

【化8】



[0018]

 (R_4) から R_6 はそれぞれ独立して水素原子、ニトロ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ペンチル基、n-ペキシル基などの炭素数 1 から 6 の直鎖または分岐のアルキル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロペキシル基などの炭素数 3 から 6 の環状アルキル基、メトキシ基、エトキシ基、1 の炭素数 1 から 1 のでは、カープロポキシ基、1 の炭素数 1 から 1 のでは、カープロポキシ基、1 の炭素数 1 から 1 のでは、カーペンチルオキシ基、1 の炭素数 1 から 1 のアルコキシ基を表す。)

[0019]

group, t-butyl sulfonyl group, n-pentyl sulfonyl group, n-hexyl sulfonyl group or other carbon number 1 to 6 alkyl sulfonyl group substituent of 7 from di-n-butyl amino group or other carbon number 1 to 12 dialkyl amino group methoxycarbonyl methyl group, ethoxy carbonyl methyl group, n-propoxy carbonyl methyl group, isopropoxy carbonyl ethyl group or other carbon number 3 aryl carbonyl group, of 17

[0016]

[Chemical Formula 7]

 $-CR_2 = C(CN)R_3$

(R₂ hydrogen atom or methyl group , ethyl group, n-propyl group, isopropyl group, n-butyl group, s-butyl group, t-butyl basis, displays n-pentyl group, n-hexyl group or other carbon number 1 to 6 alkyl group, R₃ cyano group or methoxycarbonyl group, ethoxy carbonyl group, n-propoxy carbonyl group, isopropoxy carbonyl group, n-butoxy carbonyl group, s-butoxy carbonyl group, t-Bu ibis ti carbonyl group and n-pentyloxy carbonyl group, displays the n-hexyloxy carbonyl group or other carbon number 2 to 7 alkoxy carbonyl group.)

[0017]

[Chemical Formula 8]

[0018]

(R₆ becoming independent respectively, hydrogen atom, nitro group, fluorine atom, chlorine atom, bromine atom, iodine atom or other halogen atom, methyl group, ethyl group, n-propyl group, isopropyl group, n-butyl group, s-butyl group, t-butyl basis,displays alkyl group, cyclopropyl group, cyclobutyl group, cyclopentyl group, cyclohexyl group or other carbon number 3 to 6 cyclic alkyl group, methoxy group, ethoxy group, n-propoxy group, isopropoxy group, n-butoxy group, s-butoxy group, t-butoxy group, n-pentyloxy group, n-hexyloxy group or other carbon number 1 to 6 alkoxy group of n-pentyl group, n-hexyl group or other carbon number 1 to 6 straight chain or branch from R₄.)

[0019]

【化9】

-L-\(\begin{array}{c} R_7 \\ R_9 \\ R_9 \end{array}

[0020]

(R7 から R9 はそれぞれ独立して水素原子、二ト ロ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素 原子などのハロゲン原子、メチル基、エチル基、 n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert- ブチル基、n-ペンチル基、n-へ キシル基などの炭素数1から6の直鎖または分 岐のアルキル基、シクロプロピル基、シクロブチ ル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基など の炭素数3から6の環状アルキル基、メトキシ 基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ 基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert- ブトキシ 基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基な どの炭素数 1 から 6 のアルコキシ基を表し、L は-SCH,-、-SO-を表す。)トリフルオロメチル 基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロ-n-プロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、パ ーフルオロ-n- ブチル基、パーフルオロ-sec- ブ チル基、パーフルオロ-tert-ブチル基、パーフル オロ-n- ペンチル基、パーフルオローn-ヘキシル 基などの炭素数1から6のハロゲン化アルキル 基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエト キシ基、2.2.2-トリフルオロエトキシ基、ペンタフ ルオロエトキシ基、パーフルオロ-n- ブトキシ 基、パーフルオロ-sec- ブトキシ基、パーフルオ ロ-tert-ブトキシ基、パーフルオロ-n- ペンチルオ キシ基、パーフルオローn-ヘキシルオキシ基な どの炭素数 1 から 6 のハロゲン化アルコキシ 基、トリフルオロメチルチオ基、ペンタフルオロエ チルチオ基、ヘプタフルオロ-n-プロピルチオ基、 ヘプタフルオロイソプロピルチオ基、パーフルオ ロ-n- ブチルチオ基、パーフルオロ-sec- ブチル チオ基、パーフルオロ-n- ペンチルチオ基、パー フルオローn-ヘキシルチオ基などの炭素数 1 か ら6のハロゲン化アルキルチオ基などを表す。

)を表す。

[0021]

置換基 R₁ として挙げたもののうち好ましい基は、水素原子、無置換のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、無置換のアルコキシ基、アルケニル基、ホルミル基、カルボキシル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、コーロ基本など、ログン原スである。

[Chemical Formula 9]

[0020]

(R₉ becoming independent respectively, hydrogen atom, nitro group, fluorine atom, chlorine atom, bromine atom, iodine atom or other halogen atom, methyl group, ethyl group, n-propyl group, isopropyl group, n-butyl group, s-butyl group, t-butyl basis, displays alkyl group, cyclopropyl group, cyclobutyl group, cyclopentyl group, cyclohexyl group or other carbon number 3 to 6 cyclic alkyl group, methoxy group, ethoxy group, n-propoxy group, isopropoxy group, n-butoxy group, s-butoxy group, tbutoxy group, n-pentyloxy group, n-hexyloxy group or other carbon number 1 to 6 alkoxy group of n-pentyl group, n-hexyl group or other carbon number 1 to 6 straight chain or branch from R₇, -SCH₂-, -SO₃- displays the L.) trifluoromethyl group, pentafluoroethyl group, heptafluoro-n- propyl group, heptafluoro isopropyl group, perfluoro-n-butyl group, perfluoro-s-butyl group, perfluoro-t- butyl basis, perfluoro-n- pentyl group, perfluoro -n- hexyl group or other carbon number 1 to 6 halogenated alkyl group, trifluoromethoxy group, penta fluoro ethoxy group, 2,2, 2- trifluoro ethoxy group, penta fluoro ethoxy group, perfluoro-n-butoxy group, perfluoro-s-butoxy group, perfluoro-t- butoxy group, perfluoro-n- pentyloxy group, perfluoro-n-hexyloxy group or other carbon number 1 to 6 halogenated alkoxy group, trifluoromethyl thio basis and pentafluoroethyl thio group, heptafluoro-npropyl thio group, heptafluoro isopropyl thio group, perfluoro-n- butyl thio group, perfluoro-s-butyl thio group, perfluoro-n- pentyl thio group, perfluoro-n- hexylthio group or other carbon number 1 to 6 alkyl halide thio group etc aredisplayed.

) You display.

[0021]

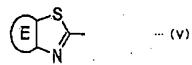
Among those which you list as substituent R₁ desirable basis is hydrogen atom, unsubstituted alkyl group, halogenated alkyl group, alkyl thio group, unsubstituted alkoxy group, halogenated alkoxy group, alkenyl group, formyl group, carboxyl group, alkyl carbonyl group, alkoxy carbonyl group, cyano group, nitro group or halogen atom.

ニトロ基またはハロゲン原子である。

[0022]

環 A または環 C の構造として特に好ましくは、下記式(V)で表される 2 つの環が縮合した構造である。

【化 10】



(式中、環 E は置換基を有していてもよい芳香族 炭化水素環、あるいは置換基を有していてもよ い芳香族複素環を表す。)

環 E は、6 員環単環が好ましく、具体的にはベンゼン環、ピリジン環、ジアジン環、トリアジン環などが挙げられる。

環Eが有していても良い置換基としては、 R_1 として前述した基が挙げられ、好ましい基も R_1 と同様である。

上記式(V)で表される構造として最も好ましくは ベンゾチアゾール環である。

一般式(I)および(II) において、環 B および環 D は芳香族炭化水素環、芳香族複素環、またはこれらに飽和環が結合してなる環であり、これらはいずれも X の他に置換基を有していてもよい。

芳香族炭化水素環および芳香族複素環としては、5 または 6 員環の、単環または 2 縮合環が好ましい。

これらに飽和環が縮合してなる環としては、上記した芳香族環に、飽和5員環または飽和6員環が、1または2個縮合してなる環が挙げられる。

具体的には、芳香族炭化水素環としてはベンゼン環、ナフタレン環などが挙げらる。

芳香族複素環としては

【化11】

[0022]

It is a structure which dicyclic it is displayed with particularly preferably, below-mentioned Formula (V) as structure of ring A or ring C condense.

[Chemical Formula 10]

(In Formula, ring E displays optionally substituted aromatic hydrocarbon ring, or optionally substituted aromatic heterocycle.)

As for ring E, 6 -member ring monocycle are desirable, can list benzene ring, pyridine ring, diazine ring and triazine ring etc concretely.

As substituent which ring E is good having possessed, youmention earlier as R_1 also basis to which you can list thebasis which is desirable is similar to R_1 .

It is a most preferably benzothiazole ring as structure which is displayed with above Formula (V).

In General Formula (I) and (II), as for ring B and ring D aromatic hydrocarbon ring, aromatic heterocycle, or saturated ring connecting to these, with ring which becomes, as forthese which to other than X optionally substituted.

As aromatic hydrocarbon ring and aromatic heterocycle, monocycle or 2 fused ring of 5 or 6 members rings isdesirable.

saturated ring condensing in these, in aromatic ring which was inscribed as thering which becomes, saturation 5 -member ring or saturation 6 -member ring condensing, 1 or 2 you can list ring which becomes.

Concrete, as aromatic hydrocarbon ring benzene ring, naphthalene ring etc listing and others 3.

As aromatic heterocycle

[Chemical Formula 11]

JP2002002118A

に代表される、ピラゾール環やビリドン環などが 挙げられる。

これらの芳香族環に飽和環が縮合してなる環については後述する。

環 B および環 D として、より好ましくはベンゼン環またはベンゼン環に飽和環が縮合してなる環であり、特に下記一般式(IV)

[0023]

【化 12】

$$\begin{array}{ccc} & & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ X & & \\$$

[0024]

で表される構造が好ましい。

式中、ベンゼン環GはXおよび $NR_{10}R_{11}$ 以外の置換基を有していてもよい。

 R_{10} および R_{11} は、1 各々独立に後述する基を表すか、2 互いに結合して環を形成するか、3 各々、環 G を構成する炭素原子と結合し、環 G に縮合する飽和環を形成する。

上記1の場合、RioおよびRii は各々独立に、水 素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イ ソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基などの 炭素数 1 から 6 の直鎖または分岐の置換基を 有していてもよいアルキル基、フェニル基、トリ ル基、キシリル基、ナフチル基などの炭素数 6 から 18 の置換基を有していてもよいアリール 基、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、イソ プロペニル基、2-プテニル基、1,3-ブタジエニル 基、1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基などの炭 素数 2 から 6 の直鎖または分岐のアルケニル 基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基な どの炭素数3から6の環状アルケニル基、また はシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペ ンチル基、シクロヘキシル基などの炭素数 3 か ら 6 の置換基を有していてもよい環状アルキル せかじた事士

It is represented, you can list pyrazole ring and \vdash lyd \triangleright ring etc.

saturated ring condensing in these aromatic ring, concerning ring which becomesit mentions later.

As ring B and ring D, saturated ring condensing in more preferably benzene ring, or the benzene ring with ring which becomes, especially below-mentioned General Formula (IV)

[0023]

[Chemical Formula 12]

[0024]

So structure which is displayed is desirable.

In Formula, as for benzene ring G optionally substituted, other than X and $NR_{10}R_{11}$

R₁₀ and R₁₁, you display basis which it mentions laterin 1 each independence, or connect 2 mutually and form ring, or 3each, you connect with carbon atom which forms ring G, you form the saturated ring which is condensed in ring G.

In case description above 1, R₁₀ and R₁₁ in eachindependence, hydrogen atom, methyl group, ethyl group, n-propyl group, isopropyl group, n-butyl group, s-butyl group, t-butyl basis, optionally substituted aryl group, vinyl group, 1- propenyl group, allyl group, isopropenyl group, 2- 7 thenyl basis of 18, 1 and 3-butadienyl group, 1- pentenyl group, 1- hexenyl group or other carbon number 2 to 6 straight chain or branch display alkenyl group. cyclopentenyl group-containing, cyclohexenyl group or other carbon number 3 to 6 annular alkenyl group, or cyclopropyl group, cyclobutyl group, cyclopentyl group, cyclohexyl group or other carbon number 3 to 6 optionally substituted cyclic alkyl group etc from optionally substituted alkyl group, phenyl group, tolyl group, xylyl group, naphthyl group or other carbon number 6 of n- pentyl group. n-hexyl group or other carbon number 1 to 6 straight chain or branch.

2002-1-8

JP2002002118A

基などを表す。

かかるアルキル基、

アリール基、

アルケニル基、

環状アルケニル基、

環状アルキル基は、

メトキシ基、

エトキシ基、

n-プロポキシ基、

イソプロポキシ基、

n-ブトキシ基、

sec-ブトキシ基、

tert- ブトキシ基、

n-ペンチルオキシ基、

n-ヘキシルオキシ基などの炭素数 1 から 6 のアルコキシ基、

メトキシメトキシ基、

エトキシメトキシ基、

プロポキシメトキシ基、メトキシエトキシ基、エト キシエトキシ基、プロポキシエトキシ基、メトキシ プロポキシ基、エトキシプロポキシ基、メトキシブ トキシ基、エトキシブトキシ基などの炭素数 2 か ら 12 のアルコキシアルコキシ基、メトキシメトキ シメトキシ基、メトキシメトキシエトキシ基、メトキ シエトキシメトキシ基、メトキシエトキシエトキシ 基、エトキシメトキシメトキシ基、、エトキシメトキ シエトキシ基、エトキシエトキシメトキシ基、エト キシエトキシエトキシ基などの炭素数 3 から 15 のアルコキシアルコキシアルコキシ基、アリルオ キシ基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフ チル基などの炭素数6から18のアリール基、フ ェノキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、 ナフチルオキシ基などの炭素数6から18のアリ ールオキシ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ 基、テトラヒドロフリル基、メチルアミノ基、エチル アミノ基、n-プロピルアミノ基、n-ブチルアミノ基 などの炭素数1から6のアルキルアミノ基ジメチ ルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-n- プロピルア ミノ基、ジ-n- ブチルアミノ基などの炭素数 1 から 12 のジアルキルアミノ基メチルスルホニルアミノ 基、エチルスルホニルアミノ基、n-プロピルスル ホニルアミノ基、イソプロピルスルホニルアミノ 基、n-ブチルスルホニルアミノ基、sec-ブチルス ルホニルアミノ基、tert- ブチルスルホニルアミノ

This alkyl group,

aryl group.

alkenyl group,

annular alkenyl group.

As for cyclic alkyl group,

methoxy group.

ethoxy group.

n- propoxy group.

isopropoxy group,

n-butoxy group.

s-butoxy group.

t- butoxy group.

n-pentyloxy group.

n- hexyloxy group or other carbon number 1 to 6 alkoxy group.

methoxy methoxy group,

ethoxy methoxy group,

From alkoxy Al コキシ alkoxy group、 allyl oxy group、 phenyl group, tolyl group, xylyl group, naphthyl group or other carbon number 6 of alkoxy alkoxy group, methoxy methoxy methoxy group, methoxy methoxy ethoxy group, methoxy ethoxy methoxy group, methoxy ethoxy ethoxy group, ethoxy methoxy methoxy group, ethoxy methoxy ethoxy group, ethoxy ethoxy methoxy group, ethoxy ethoxy ethoxy group or other carbon number 3 to 1 5 of propoxy methoxy group, methoxy ethoxy group, ethoxy ethoxy group, propoxy ethoxy group, methoxy propoxy group, ethoxy propoxy group, methoxy butoxy group, ethoxy butoxy group or other carbon number 2 to 12 from aryl group, phenoxy group, tolyl oxy group, xylyl oxy group, naphthyloxy group or other carbon number 6 of 18 aryloxy group, cyano group, nitro group, hydroxyl group, tetrahydrofuryl group, methylamino group, ethylamino group, n- propyl amino group, n- butyl amino group or other carbon number 1 to 6 alkyl amino group dimethylamino group, diethyl amino base of 18, optionally substitutable. with such as di-n-propylamino basis, di-nbutyl amino group or other carbon number 1 to 12 dialkyl amino group methyl sulfonyl amino group, ethyl sulfonyl amino group, n- propyl sulfonyl amino group, isopropyl sulfonyl amino group, n-butyl sulfonyl amino group, s-butyl sulfonyl amino group. t- butyl sulfonyl amino group, n-pentyl sulfonyl amino group, n-hexyl sulfonyl

基、n-ペンチルスルホニルアミノ基、n-ヘキシル スルホニルアミノ基などの炭素数 1 から 6 のア ルキルスルホニルアミノ基、フッ素原子、塩素原 子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原 子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル 基、n-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシ カルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、sec-ブ トキシカルボニル基、tert- ブトキシカルボニル 基、n-ペンチルオキシカルボニル基、n-ヘキシル オキシカルボニル基などの炭素数2から7のア ルコキシカルボニル基、メチルカルボニルオキ シ基、エチルカルボニルオキシ基、n-プロピルカ ルボニルオキシ基、イソプロピルカルボニルオ キシ基、n-ブチルカルボニルオキシ基、sec-ブチ ルカルボニルオキシ基、tert- ブチルカルボニル オキシ基、n-ペンチルカルボニルオキシ基、n-へ キシルカルボニルオキシ基などの炭素数2から 7 のアルキルカルボニルオキシ基、などで置換 されていてもよい。

[0025]

これらのなかで、 R_{10} および R_{11} として特に好ましいのは無置換の直鎖または分岐のアルキル基またはハロゲンで置換されたアルキル基である。

一般式(IV)においてベンゼン環 G は、X および NR₁₀R₁₁ のほかに置換基を有していてもよく、該 置換基としては、メチル基、エチル基、n-プロピ ル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル 基、tert- ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル 基などの炭素数1から6の直鎖または分岐のア ルキル基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ 基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキ シ基、tert- ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基などの炭素数1から6のアル コキシ基フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ 素原子などのハロゲン原子、シアノ基、ニトロ 基、ヒドロキシ基、メチルスルホニル基、エチル スルホニル基、n-プロピルスルホニル基、イソプ ロピルスルホニル基、n-ブチルスルホニル基、 sec-ブチルスルホニル基、tert- ブチルスルホニ ル基、n-ペンチルスルホニル基、n-ヘキシルス ルホニル基などの炭素数1から6のアルキルス ルホニル基メトキシカルボニル基、エトキシカル ボニル基、n-プロポキシカルボニル基、イソプロ ポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、 sec-ブトキシカルボニル基、tert- ブトキシカルボ ニル基、n-ペンチルオキシカルボニル基、n-ヘキ シルオキシカルボニル基などの炭素数2から7 のアルコキシカルボニル基、チオシアナート基な どが挙げられる。

amino group or other carbon number 1 to 6 alkyl sulfonyl amino group, fluorine atom, chlorine atom, bromine atom, iodine atom or other halogen atom, methoxycarbonyl group, ethoxy carbonyl group, n-propoxy carbonyl group, isopropoxy carbonyl group, n-butoxy carbonyl group, s-butoxy carbonyl group, t-Buibis ti carbonyl group, n-pentyloxy carbonyl group and n-hexyloxy carbonyl group or other carbon number 2 to 7 alkoxy carbonyl group, methyl carbonyl oxy group, isopropyl carbonyl oxy group, n- butyl carbonyl oxy group, s-butyl carbonyl oxy group, n- butyl carbonyl oxy group, n- pentyl carbonyl oxy group, n- hexyl carbonyl oxy group or other carbon number 2 to 7 alkyl carbonyl oxy group,

[0025]

Among these, fact that especially it is desirable as R_{10} and R_{11} is alkyl group which is substituted with alkyl group or the halogen of unsubstituted straight chain or branch.

benzene ring G to other than X and NR₁₀R₁₁ has been allowed tohave possessed substituent in General Formula (IV), as said substituent, methyl group, ethyl group, n- propyl group, isopropyl group, n-butyl group, s-butyl group, tbutylbasis, alkyl group, methoxy group, ethoxy group, npropoxy group, isopropoxy group, n-butoxy group, s-butoxy group, t-butoxy group, n-pentyloxy group, nhexyloxy group or other carbon number 1 to 6 alkoxy group fluorine atom, chlorine atom, bromine atom, iodine atom or other halogen atom, cyano group, nitro group, hydroxyl group, methyl sulfonyl group, ethyl sulfonyl group, n-propyl sulfonyl group, isopropyl sulfonyl group, n-butyl sulfonyl group, s-butyl sulfonyl group, tbutyl sulfonyl group, n- pentyl sulfonyl group, n- hexyl sulfonyl group or other carbon number 1 to 6 alkyl sulfonyl group methoxycarbonyl group, ethoxy carbonyl group, npropoxy carbonyl group, isopropoxy carbonyl group, nbutoxy carbonyl group, s-butoxy carbonyl group, t-Bu ibis ti carbonyl group, n- pentyloxy carbonylgroup and nhexyloxy carbonyl group or other carbon number 2 to 7 alkoxy carbonyl group, thiocyanate basis etc of n- pentyl group, n-hexyl group or other carbon number 1 to 6 straight chain or branch can list.

[0026]

これらベンゼン環 G の置換基として特に好ましくは、無置換の直鎖または分岐のアルキル基または無置換のアルコキシ基である。

前記2の場合、すなわち R_{10} と R_{11} が互いに結合して含窒素複素環を形成する場合、該環は飽和環であっても、不飽和基を含む環であってもよいが、好ましくは飽和環である。

また環の大きさは、好ましくは 5~7 員環、より好ましくは 5 または 6 員環である。

具体的には、例えば下記の基が挙げられる。

【化13】

式中、 R_{13} は後述する R_{12} と同様の基を表し、好ましい基としても R_{12} と同様の基が挙げられる。

一般式(IV)において、 R_{10} および/または R_{11} がベンゼン環 G と縮合する環を形成する場合、すなわち前述 3 の場合、環の大きさは 5 員環または 6 員環が好ましく、6 員環が特に好ましい。

また、飽和環と不飽和環では、飽和環が好ましい。

[0026]

It is a alkyl group or a unsubstituted alkoxy group of particularly preferably, unsubstituted straight chain or branch as substituent of these benzene ring G.

In case description above 2, namely R_{10} and R_{11} connectingmutually, when nitrogen-containing heterocycle is formed, said ring with saturated ring and isgood with ring which includes unsaturated group, but it is a preferably saturated ring.

In addition size of ring is preferably 5~7-member ring, more preferably 5 or 6 members ring.

Concretely, you can list for example below-mentioned basis.

[Chemical Formula 13]

In Formula, R_{13} displays group which is similar to the R_{12} which it mentions later can list group which is similar to R_{12} as desirable basis.

In General Formula (IV), when R₁₀and/or R₁₁ benzene ring G ring which condenses isformed, namely when earlier description 3 is, size of ring 5-member ring or 6-member ring is desirable, 6-member ring especially are desirable.

In addition, with saturated ring and unsaturated ring, saturated ring is desirable.

具体的には下記のような構造が挙げられる。

[0027]

【化 14】

As description below you can list structure concretely.

[0027]

[Chemical Formula 14]

[0028]

窒素上の置換基 R_{12} は水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、t-プロピル基、t-プロピル基、t-ペンチル基、t-ペンチル基、t-ペンチル基、t-ペンチル基などの炭素数 t から t の直鎖または分岐の、置換基を有していてもよいアルキル基、フェニル基、t-リル基、キシリル基、ナフチル基などの炭素数 t から t の置換基を有していてもよいアリール基を表し、好ましくは、炭素数 t から t の直鎖または分岐のアルキル基である。

かかるアルキル基またはアリール基は、

メトキシ基、

エトキシ基、

n-プロポキシ基、

イソプロポキシ基、

n-ブトキシ基、

sec-ブトキシ基、

tert- ブトキシ基、

n-ペンチルオキシ基、

n-ヘキシルオキシ基などの炭素数 1 から 6 のアルコキシ基、

メトキシメトキシ基、

エトキシメトキシ基、

プロポキシメトキシ基、メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基、プロポキシエトキシ基、メトキシプロポキシ基、メトキシブトキシ基、エトキシブトキシ基などの炭素数2か

[0028]

substituent R_{12} on nitrogen hydrogen atom, methyl group, ethyl group, n-propyl group, isopropyl group, n-butyl group, s-butyl group, t-butyl basis, displays optionally substituted aryl group of 18, from optionally substituted alkyl group, phenyl group, tolyl group, xylyl group, naphthyl group or other carbon number 6 of n-pentyl group, n-hexyl group or other carbon number 1 to 6 straight chain or branch, it is a alkyl group of preferably, carbon number 1 to 6 straight chain or branch.

As for this alkyl group or aryl group,

methoxy group.

ethoxy group.

n- propoxy group.

isopropoxy group,

n- butoxy group.

s-butoxy group.

t-butoxy group.

n- pentyloxy group.

n- hexyloxy group or other carbon number 1 to 6 alkoxy group.

methoxy methoxy group.

ethoxy methoxy group.

From alkoxy Al コキシ alkoxy group, allyl oxy group, phenyl group, tolyl group, xylyl group, naphthyl group or other carbon number 6 of alkoxy alkoxy group, methoxy methoxy methoxy group, methoxy methoxy group,

ら 12 のアルコキシアルコキシ基、メトキシメトキ シメトキシ基、メトキシメトキシエトキシ基、メトキ シエトキシメトキシ基、メトキシエトキシエトキシ 基、エトキシメトキシメトキシ基、、エトキシメトキ シエトキシ基、エトキシエトキシメトキシ基、エト キシエトキシエトキシ基などの炭素数 3 から 15 のアルコキシアルコキシアルコキシ基、アリルオ キシ基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフ チル基などの炭素数6から18のアリール基、フ ェノキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、 ナフチルオキシ基などの炭素数6から18のアリ ールオキシ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ 基、テトラヒドロフリル基、メチルアミノ基、エチル アミノ基、n-プロピルアミノ基、n-ブチルアミノ基 などの炭素数1から6のアルキルアミノ基ジメチ ルアミノ基、ジェチルアミノ基、ジ-n- プロピルア ミノ基、ジ-n- ブチルアミノ基などの炭素数1から 12 のジアルキルアミノ基メチルスルホニルアミノ 基、エチルスルホニルアミノ基、n-プロピルスル ホニルアミノ基、イソプロピルスルホニルアミノ 基、n-ブチルスルホニルアミノ基、sec-ブチルス ルホニルアミノ基、tert- ブチルスルホニルアミノ 基、n-ペンチルスルホニルアミノ基、n-ヘキシル スルホニルアミノ基などの炭素数 1 から 6 のア ルキルスルホニルアミノ基、フッ素原子、塩素原 子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原 子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル 基、n-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシ カルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、sec-ブ トキシカルボニル基、tert- ブトキシカルボニル 基、n-ペンチルオキシカルボニル基、n-ヘキシル オキシカルボニル基などの炭素数2から7のア ルコキシカルボニル基、メチルカルボニルオキ シ基、エチルカルボニルオキシ基、n-プロピルカ ルボニルオキシ基、イソプロピルカルボニルオ キシ基、n-ブチルカルボニルオキシ基、sec-ブチ ルカルボニルオキシ基、tert- ブチルカルボニル オキシ基、n-ペンチルカルボニルオキシ基、n-へ キシルカルボニルオキシ基などの炭素数2から 7 のアルキルカルボニルオキシ基、などで置換 されていてもよい。

[0029]

これら R_{12} のなかで特に好ましいのは無置換の直鎖または分岐のアルキル基、ハロゲン原子またはアルケニル基で置換されたアルキル基である。

環 B または環 D への、

X および R₁₂ 以外の置換基としては、 メチル基、

methoxy ethoxy methoxy group, methoxy ethoxy group, ethoxy methoxy methoxy group, ethoxy methoxy ethoxy group, ethoxy ethoxy methoxy group, ethoxy ethoxy ethoxy group or other carbon number 3 to 1 5 of propoxy methoxy group, methoxy ethoxy group, ethoxy ethoxy group, propoxy ethoxy group, methoxy propoxy group, ethoxy propoxy group, methoxy butoxy group, ethoxy butoxy group or other carbon number 2 to 12 from aryl group, phenoxy group, tolyl oxy group, xylyl oxy group, naphthyloxy group or other carbon number 6 of 18 aryloxy group, cyano group, nitro group, hydroxyl group, tetrahydrofuryl group, methylamino group, ethylamino group, n- propyl amino group, n- butyl amino group or other carbon number 1 to 6 alkyl amino group dimethylamino group, diethyl amino base of 18, optionally substitutable, with such as di-n-propylamino basis, di-nbutyl amino group or other carbon number 1 to 12 dialkyl amino group methyl sulfonyl amino group, ethyl sulfonyl amino group, n-propyl sulfonyl amino group, isopropyl sulfonyl amino group, n- butyl sulfonyl amino group, s-butyl sulfonyl amino group, t- butyl sulfonyl amino group, n-pentyl sulfonyl amino group, n-hexyl sulfonyl amino group or other carbon number 1 to 6 alkyl sulfonyl amino group, fluorine atom, chlorine atom, bromine atom, iodine atom or other halogen atom, methoxycarbonyl group, ethoxy carbonyl group, npropoxy carbonyl group, isopropoxy carbonyl group, nbutoxy carbonyl group, s-butoxy carbonyl group, t-Buibis ti carbonyl group, n- pentyloxy carbonyl group and nhexyloxy carbonyl group or other carbon number 2 to 7 alkoxy carbonyl group, methyl carbonyl oxy group, ethyl carbonyl oxy group, n-propyl carbonyl oxy group, isopropyl carbonyl oxy group, n- butyl carbonyl oxy group, s-butyl carbonyl oxy group, t- butyl carbonyl oxy group, n- pentyl carbonyl oxy group, n- hexyl carbonyl oxy group or other carbon number 2 to 7 alkyl carbonyl oxy group,

[0029]

Fact that especially it is desirable in these R_{12} is alkyl group which is substituted with alkyl group, halogen atom or alkenyl group of unsubstituted straight chain or branch.

To ring B or ring D, As substituent other than X and R_{12} , methyl group,

エチル基、

n-プロピル基、

イソプロピル基、

n-ブチル基、

sec-ブチル基、

tert- ブチル基、

n-ペンチル基。

n-ヘキシル基などの炭素数 1 から 6 の直鎖または分岐のアルキル基、

シクロプロピル基、

シクロブチル基、

シクロペンチル基、

シクロヘキシル基などの炭素数 3 から 6 の環状 アルキル基、

メトキシ基、

エトキシ基、

n-プロポキシ基、

イソプロポキシ基、

n-ブトキシ基、

sec-ブトキシ基、tert- ブトキシ基、n-ペンチルオ キシ基、n-ヘキシルオキシ基などの炭素数 1 か ら6のアルコキシ基、アセチル基、プロピオニル 基、プチリル基、イソプチリル基、バレリル基、イ ソバレリル基、ピバロイル基、ヘキサノイル基、 ヘプタノイル基などの炭素数 1 から 7 のアルキ ルカルボニル基、ビニル基、1-プロペニル基、ア リル基、イソプロペニル基、2-プテニル基、1,3-ブ タジエニル基、1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基 などの炭素数2から6の直鎖または分岐のアル ケニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニ ル基などの炭素数 3 から 6 の環状アルケニル 基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原 子などのハロゲン原子、ホルミル基、ヒドロキシ ル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、ヒド ロキシエチル基などの炭素数1から6のヒドロキ シアルキル基、メトキシカルボニル基、エトキシ カルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、イソ プロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル 基、sec-ブトキシカルボニル基、tert- ブトキシカ ルボニル基、n-ペンチルオキシカルボニル基、 n-ヘキシルオキシカルボニル基などの炭素数 2 から7のアルコキシカルボニル基、ニトロ基、シ アノ基、アミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ 基、n-プロピルアミノ基、n-ブチルアミノ基などの

ethyl group,

n- propyl group.

isopropyl group,

n- butyl group,

s-butyl group.

t- butyl basis,

n- pentyl group,

alkyl group. of n- hexyl group or other carbon number 1 to 6 straight chain or branch

cyclopropyl group,

cyclobutyl group.

cyclopentyl group.

cyclohexyl group or other carbon number 3 to 6 cyclic alkyl group.

methoxy group,

ethoxy group.

n- propoxy group.

isopropoxy group.

n- butoxy group.

s-butoxy group, t-butoxy group, n-pentyloxy group, nhexyloxy group or other carbon number 1 to 6 alkoxy group. acetyl group、propanoyl group、プ dust jp11 basis, iso プ dust ip11 basis and alkyl carbonyl group, vinyl group, 1propenyl group、allyl group、isopropenyl group、2- プ thenyl basis of valeryl group, isovaleryl group, pivaloyl group, hexanoyl group, heptanoyl group or other carbon number 1 to 7, 1 and 3 -butadienyl group, 1- pentenyl group, 1- hexenyl group or other carbon number 2 to 6 straight chain or branch alkenyl group, cyclopentenyl group-containing, cyclohexenyl group or other carbon number 3 to 6 annular alkenyl group, fluorine atom, chlorine atom, bromine atom, iodine atom or other halogen atom, formyl group, hydroxyl group, carboxyl group, hydroxymethyl group, hydroxyethyl group or other carbon number 1 to 6 hydroxyalkyl group, methoxycarbonyl group, ethoxy carbonyl group, n- propoxy carbonyl group, isopropoxy carbonyl group, n-butoxy carbonyl group, s-butoxy carbonyl group, t- Bu ibis ti carbonyl group and n- pentyloxy carbonyl group, n- hexyloxy carbonyl group or other carbon number 2 to 7 alkoxy carbonyl group. nitro group, cyano group, amino group, methylamino group, ethylamino group, n-propyl amino group, nbutyl amino group or other carbon number 1 to 6 alkyl amino group dimethylamino group, diethyl amino base,

炭素数1から6のアルキルアミノ基ジメチルアミ ノ基、ジエチルアミノ基、ジ-n- プロピルアミノ 基、ジ-n- ブチルアミノ基などの炭素数 1 から 12 のジアルキルアミノ基メトキシカルボニルメチル 基、エトキシカルボニルメチル基、n-プロポキシ カルボニルメチル基、イソプロポキシカルボニル エチル基などの炭素数3から7のアルコキシカ ルボニルアルキル基、メチルチオ基、エチルチ オ基、n-プロピルチオ基、sec-ブチルチオ基、 tert- ブチルチオ基、n-ペンチルチオ基、n-ヘキ シルチオ基などの炭素数1から6のアルキルチ オ基メチルスルホニル基、エチルスルホニル 基、n-プロピルスルホニル基、イソプロピルスル ホニル基、n-ブチルスルホニル基、sec-ブチルス ルホニル基、tert- ブチルスルホニル基、n-ペン チルスルホニル基、n-ヘキシルスルホニル基な どの炭素数1から6のアルキルスルホニル基置 換基を有してもよい炭素数 6 から 16 のアリール 基、置換基を有してもよい炭素数7から17のア リールカルボニル基、などが挙げられる。

[0030]

これら環Bまたは環Dの置換基の中で、特に好ましいものは無置換の直鎖または分岐のアルキル基、ハロゲンで置換されたアルキル基である。

本発明のキレート色素は、金属イオン 1 コに対し、一般式(I)及び(II)で表されるアゾ系化合物から選ばれる構造の異なる2以上のアゾ系化合物が配位したものであるが、該複数のアゾ系化合物が有する環 A または環 C の環構造、および、環 B または環 D の環構造のうち、少なくともいずれか一方において、互いに異なることが好ましい。

ここで「環構造」とは、環 A ないし環 D における 骨格部分にあたる環、すなわちアゾ基と直接結合している環を意味する(置換基は含まない)。

[0031]

例えば

【化 15】

di-n-propylamino basis, You can list aryl carbonyl group, etc of 17 from carbon number 7 which is possible topossess aryl group, substituent of 16 from carbon number 6 which is possible to possess alkoxy carbonyl alkyl group, methylthio group, ethyl thio group, n-propyl thio group, s-butyl thio group, t- butyl thio group, n- pentyl thio group, nhexylthio group or other carbon number 1 to 6 alkyl thio group methyl sulfonyl group, ethyl sulfonyl group, npropyl sulfonyl group, isopropyl sulfonyl group, n-butyl sulfonyl group, s-butyl sulfonyl group, t-butyl sulfonyl group, n-pentyl sulfonyl group, n-hexyl sulfonyl group or other carbon number 1 to 6 alkyl sulfonyl group substituent of 7 from di-n- butyl amino group or other carbon number 1 to 12 dialkyl amino group methoxycarbonyl methyl group, ethoxy carbonyl methyl group, n-propoxy carbonyl methyl group, isopropoxy carbonyl ethyl group or other carbon number 3.

[0030]

These ring B or in substituent of ring D, especially desirable onesare alkyl group which is substituted with alkyl group, halogen of unsubstituted straight chain or branch.

(

As for chelate dye of this invention, vis-a-vis metal ion $1 \supset$, azo type compound of 2 or more where structure which is chosen from azo type compound which isdisplayed with General Formula (I) and (II) differs it is something which the coordination is done, but ring structure, and ring B or ring D of ring A or ring C which azo type compound of said plural has among ring structure, atleast in any one, It differs mutually, it is desirable.

Here "ring structure" with, ring namely azo group and direct bond which hit to the skeleton part in ring A or ring D ring which has been done is meant(substituent does not include.).

[0031]

for example

[Chemical Formula 15]

で表される化合物(i)、(ii)および Ni²⁺にて構成されるキレート色素

【化 16】

は、1 分子中の 2 つのアゾ系化合物における環 B の環構造が異なる(ジュロリジン環とベンゼン 環)例である。

言いかえるとこの様なキレート色素とは、1 分子中に存在する 2 以上のアゾ系化合物が異なる環構造 A の組み合わせ、異なる環構造 C の組み合わせ、環構造 B の組み合わせ、異なる環構造 D の組み合わせ、または環構造 B と環構造 D の組み合わせ、の少なくとも1以上を満足するものを意味する。

もちろん本発明のキレート色素は、上記組み合わせの複数を満たすものであっても良い。

[0032]

...(ii)

So compound which is displayed (i), (ii) and chelate dye which is formedwith Ni²⁺

[Chemical Formula 16]

It is a (julolidine ring and benzene ring) example where ring structure of ring B in 2 azo type compound in 1 molecule differs.

When you restate, this kind of chelate dye, combination of combination ofcombination of ring structure A where azo type compound of 2 or more which exist in 1 molecule differs, combination, ring structure A and ring structure C of ring structure C which differs, combination of ring structure B which differs, combination or the ring structure B and ring structure D of ring structure D which differs, Those which at least satisfy 1 or more are meant.

Of course chelate dye of this invention is good being something which fillsup plural of above-mentioned combination.

[0032]

特に好ましくは、1分子中に存在する2以上のア ゾ系化合物が、いずれも一般式(II)で表される 組み合わせであり、環 C が共にチアゾールを含 む縮合環であるもの、つまり下記一般式(III)

[0033]

【化17】

$$\begin{array}{c|c}
S & & \\
N & N = N - F
\end{array}$$
(111)

[0034]

(式中、環Eは前記式(V)におけると同義であり、環 F は芳香族炭化水素環またはこれに飽和環が縮合してなる環を表し、これらはいずれも X の他に置換基を有していてもよい。X は活性水素を有する基を表す。)で表されるアゾ系化合物を、キレート色素1分子中に2以上(但し、各アゾ系化合物における環 F は、同じ環構造でなくてよい)有するキレート色素が好ましい。

環Eは5または6員環が好ましく、6員環が最も好ましい。

また環 E は芳香族炭化水素環が好ましい。

環 F として、具体的には前記式(IV)で表される 構造が挙げられる。

本発明のキレート色素として最も好ましくは、1 分子中に存在する 2 以上のアゾ系化合物がいずれも構造式(III)で表されるものであり、かつ環 E がすべて、ベンゼン環またはベンゼン環に飽 和環が縮合してなる環である色素である。

[0035]

一般式(I)および(II)における X としては、-SH 、-SO₂H 、-SO₃H 、-NH₂ 、-NHR₁₃ 、-OH 、-CO₂H 、-B(OH)₂ 、-PO(OH)₂ 、-NHCOH 、-NHCOR₁₃、-NHSO₂R₁₃ などの活性水素を有する基が挙げられる。

中でも好ましいのは、 $-SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR_{13}$ 、-OH、 $-CO_2H$ 、-NHCOH、 $-NHCOR_{13}$ 、 $-NHSO_2R_{13}$ であり、特に好ましいのは $-SO_3H$ 、 $-CO_2H$ 、-OH、 $-NHSO_2R_{13}$ である。

[0036]

ここで R₁₃ としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル

azo type compound of 2 or more which exist in particularly preferably. 1 molecule, with combinationwhich in each case is displayed with General Formula (II), those which are a fused ring to which ring C together includes thiazole. In other words below-mentioned general formula (III)

[0033]

[Chemical Formula 17]

[0034]

azo type compound which is displayed with (In Formula, as for ring E when in aforementioned Formula (V), being synonymous, ring F aromatic hydrocarbon ring or saturated ring condensingin this, displays ring which becomes, as for these in each case asfor optionally substituted. X displays group which possesses active hydrogen to otherthan X.), 2 or more (However, it is not necessary for ring F in each azo type compound to besame ring structure.) chelate dye whichit possesses is desirable in chelate dye 1 molecule.

6

Ring E 5 or 6 members rings is desirable, 6 -member ring are mostdesirable.

In addition ring E aromatic hydrocarbon ring is desirable.

As ring F, you can list structure which is displayed concretely with aforementioned Formula (IV).

azo type compound of 2 or more which exist in most preferably. I molecule as chelate dye of the this invention in each case being something which is displayed with structural formula (III), at same time ring E entirely, saturated ring condensing in benzene ring, or benzene ring is dye which is a ring which becomes.

[0035]

General Formula (I) and -SH 、-SO₂H 、-SO₃H 、-NH₂、-NHR₁₃、-OH 、-CO₂H 、-B (OH) <sub>2 、-PO (OH) group which it possesses<sub>2、-NHC OH、-NHC OR₁₃、-NHSO₂R₁₃ or other active hydrogen can list as X in (II).

As for being desirable even among them, with $-SO_3H$, $-NH_2$, $-NHR_{13}$, -OH, $-CO_2H$, -NHC OH, -NHC OR, $-NHSO_2R_{13}$, as for especiallybeing desirable $-SO_3H$, $-CO_2H$, -OH, $-NHSO_2R_{13}$ is.

[0036]

Here methyl group, ethyl group, n- propyl group, isopropyl group, n- butyl group, s-butyl group, t- butyl

基、tert- ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基などの炭素数 1 から 6 の直鎖または分岐の、置換基を有していてもよいアルキル基、またはフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などの炭素数 6 から 12 の置換基を有していてもよいフェニル基を表し、これらはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

[0037]

本発明のキレート色素を構成する金属イオンと しては、2 価以上ならば特に制限はない。

なおここで「金属」とは、長周期型周期表においてホウ素とアスタチンを結ぶ線の左側に位置するもの、すなわち水素を除くI族(アルカリ金属および銅族)、II族(アルカリ土類金属および亜鉛族)、ホウ素を除くIII族、炭素とケイ素を除くIV族、VIII族(鉄族および白金族)、およびV、VI、VII族の各a亜族に属する元素と、アンチモン、ビスマス、ポロニウムを意味する(岩波書店理化学辞典第3版増補版P339参照)。

好ましくは、Mg、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Ru、Rh、Pd、In、Sn、Hf、Os、Pt、または Hg であり、中でも Co、Ni、Cu、Pd が特に好ましい。

[0038]

以下に本発明のキレート色素の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお以下の具体例では、例えば下記2種のアゾ 系化合物

【0039】

【化 18】

SO₃H SO₃H

[0040]

と Ni とで形成されるキレート色素を

[0041]

basis, to display optionally substituted phenyl group of 12, from optionally substituted alkyl group, or phenyl group, tolyl group, xylyl group, naphthyl group or other carbon number 6 of n-pentyl group, n-hexyl group or other carbon number 1 to 6 straight chain or branch as R₁₃, as for these with fluorine atom, chlorine atom, bromine atom, iodine atom or other halogen atom the optionally substitutable.

[0037]

If it is a bivalent or greater, as metal ion which forms chelate dye of this invention, there is not especially restriction.

Furthermore here "metal" with, those which is position of left side of theline which ties boron and Asta chin in long period form Periodic Table. Namely Group I which excludes hydrogen (alkali metal and copper family), Group II (alkaline earth metal and zinc family), Group III, carbon which excludes boron and Group IV, Group VIII which excludes silicon (iron group and platinum family), and element and antimony, bismuth, polonium which belong to each a subgroup of V, VI, Group VII are meant (Iwanami Shoten Rikagaku Jiten (Physical Chemistry Dictionary) rd edition augmented edition P339 c.f. 3).

With preferably, Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Ru, Rh, Pd, In, Sn, Hf, Os, Pt, or Hg, Co, Ni, Cu, Pd especially is desirable evenamong them.

[0038]

embodiment of chelate dye of this invention is shown below, but this invention is not something which is limited in these.

Furthermore with embodiment below, azo type compound of for example below-mentioned 2 kinds

f00391

[Chemical Formula 18]

[0040]

With with Ni is formed chelate dye which

[0041]

【化 19】

[Chemical Formula 19]

[0042]

と表す。

[0043]

【化 20】

[0042]

With you display.

[0043]

[Chemical Formula 20]

Page 25 Paterra Instant MT Machine Translation

Page 26 Paterra Instant MT Machine Translation

Page 27 Paterra Instant MT Machine Translation

【0047】 【化 24】

[0047]

[Chemical Formula 24]

Page 28 Paterra Instant MT Machine Translation

Page 29 Paterra Instant MT Machine Translation

[the 26]. [Chemical Formula 26]

Page 30 Paterra Instant MT Machine Translation

Page 31 Paterra Instant MT Machine Translation

Page 32 Paterra Instant MT Machine Translation

【化 29】

Page 33 Paterra Instant MT Machine Translation

[Chemical Formula 29]

Page 34 Paterra Instant MT Machine Translation

Page 35 Paterra Instant MT Machine Translation

Page 36 Paterra Instant MT Machine Translation

Page 37 Paterra Instant MT Machine Translation

Page 38 Paterra Instant MT Machine Translation

Page 39 Paterra Instant MT Machine Translation

[0059]

【化 36】

[0059]

[Chemical Formula 36]

[0060]

本発明において、構造の異なる2以上のアゾ系 化合物と、2価以上の金属イオンとで構成される キレート色素を製造する方法としては、

方法 1:同一構造のアゾ系化合物 P のみを配位子として有するキレート色素 a と、先のアゾとは構造の異なる同一構造のアゾ系化合物 Q のみを配位子として有するキレート色素 b を、適当な溶媒に溶解させた後、室温(約 15~30 deg C)で 6 時間以上放置することにより配位子交換を行う方法(式 1)、

[0061]

【式1】

 $P-M-P+Q-M-Q \rightarrow P-M-Q+P-M-Q$

[0060]

Regarding to this invention, as method which produces chelate dye whichwith azo type compound of 2 or more where structure differs and metal ion of the bivalent or greater is formed.

method which exchanges ligand only azo type compound P of method 1: same structure as ligand chelate dye a and azo ahead which it possesses only the azo type compound Q of same structure where structure differs as ligand chelate dye b which it possesses, in suitable solvent after melting, 6 hours or more by leavingwith room temperature (Approximately 15 - 30 deg C) (Formula 1),

[0061]

[Formula 1]

 $P-M-P+Q-M-Q \rightarrow P-M-Q+P-M-Q$

Page 41 Paterra Instant MT Machine Translation

あるいは

方法 2:複数種のアゾ系化合物(例えば P および Q)と、金属イオンを含む化合物を混合して、キレート化の反応を行う方法(式 2)

[0062]

【式 2】

 $P+Q+M \rightarrow P-M-Q$

が挙げられる。

上記式 1 では、方法 1 における同一配位子を有するキレート色素を a、b の 2 種類用いた場合を例に、本発明のキレート色素の製造方法について説明した。

また式2では、方法2におけるアゾ系化合物を、 P、Qの2種類使用した場合を例に説明した。

しかし方法 1 における該キレート色素および方法 2 における該アゾ系化合物は、各々3 種類以上用いてもかまわない。

[0063]

方法 1、すなわち配位子交換反応にて本発明の キレート色素を製造する場合には、通常、室温 で6時間以上、好ましくは12時間以上、より好ま しくは24時間反応を行う必要がある。

具体的には、反応液を室温で6時間以上、好ましくは12時間以上、より好ましくは24時間以上 放置する。

加熱した場合には、室温で放置した場合より、配位子交換反応が早く進むことが予想されるが100 deg C 以上に加熱すると、色素が劣化または分解するおそれがある。

反応時間が上記範囲未満の場合、反応が十分進行しないうちに反応を中止させることになる。

このため、例えば反応液をそのまま使用して光学記録媒体(の記録層)を形成する場合、あるいは反応液からキレート色素を回収し、精製せずに使用する場合には、得られた色素量全体に占める本発明のキレート色素量が不十分であり、その性能が充分に発揮されないことが予想される。

また、精製にて求める色素のみ得る場合にも、 不純物に相当する化合物の割合が多すぎるため効率が悪い。

反応時間に上限はないが、通常、液中の配位 子交換反応が平衡状態に達するまでで充分で Or

azo type compound of method 2: multiple kinds (for example P and Q) with, mixing compound which includes the metal ion, method which reacts chelating (Formula 2)

[0062]

[Formula 2]

 $P+Q+M \rightarrow P-M-Q$

Is listed.

With above Formula 1, chelate dye which possesses same ligand in method 1 2 kinds of a, b case where it uses was explained to example, concerning manufacturing method of chelate dye of this invention.

In addition with Formula 2, azo type compound in method 2, 2 kinds of the P, Q case where you use was explained to example.

But as for said chelate dye in method 1 and said azo type compound in method 2, each 3 kinds or more using, you are not concerned.

[0063]

When chelate dye of this invention is produced with method 1, namely the ligand exchange reaction, usually, it is necessary to do 6 hours or more, preferably 1 2 hours or more, more preferably 2 4 hours reactions with the room temperature.

Concretely, reaction mixture 6 hours or more, preferably 1 2 hours or more, more preferably 24 hours or more is left with room temperature.

When it heats, when it leaves with room temperature, compared to, ligand exchange reaction advances quickly, it is expected, but when it heats to 100 deg C or greater, there is a possibility where dye deteriorates ordisassembles, or.

When reaction time is under above-mentioned range, reaction fully while advancing, means to discontinue reaction.

Because of this, using for example reaction mixture that way, when it forms optical recording medium (recording layer), or from reaction mixture chelate dye it recovers, without refining when youuse, chelate dye amount of this invention which is occupied in dye amount entirety which isacquired being insufficient, performance is not shown is expected in satisfactory.

In addition, when only dye which is sought in refining youobtain, because ratio of compound which is suitable to impurity ismany efficiency is bad.

There is not a upper limit in reaction time. Usually, until ligand exchange reaction in liquid reaches to equilibrium state

ある。

本発明の光学記録媒体は、精製により純度を 高めた本発明のキレート色素を使用してもよく、 また前述の方法 1、方法 2,その他の手法にて得 られた本発明のキレート色素を、精製せずに(混 合物のまま)使用してもよい。

なお精製は、再結晶、各種クロマトグラフィ等、 通常公知の方法にて行うことができる。

本発明の光学記録媒体において、記録層中の 全色素量に占める本発明のキレート色素の割 合は、好ましくは 5 モル%以上、より好ましくは 10 モル%以上である。

これは、本発明のキレート色素を複数種含む光 学記録媒体の場合、該複数種のキレート色素 の合計に関する下限値である。

5 モル%未満の場合、本発明のキレート色素の 性能が充分に現れないおそれがある。

なお、本発明のキレート色素の割合に上限はないが、方法1および方法2のいずれの方法にて得られたキレート色素についても、精製したものを光学記録媒体に使用する場合には、割合の上限は100モル%である。

また、方法 1 にて得られたキレート色素を精製せずに使用する場合、本発明のキレート色素の割合は、配位子交換反応が平衡状態に達した時最大となるため、通常、化合物 1 種類につき50 モル%以下である。

なお、本発明の光学記録媒体の記録層は、本発明の性能を行わない範囲で、一般式(I)及び一般式(II)で表されるアゾ系化合物の中から選択される同一構造のアゾ系化合物のみを配位子として有するキレート色素や、その他の色素、すなわちシアニン系色素、フタロシアニン系色素、アゾ色素、トリアリールメタン系色素、スクアリリウム系色素、含金属インドアニリン系色素などを含んでいてもよい。

好ましくは、記録層に含まれる全色素量に対し、本発明のキレート色素(複数種含む場合は、その合計量)の占める割合が 5~95mol%で、残部は、同一構造のアゾ系化合物のみを配位子として有するキレート色素である場合である。

より好ましくは、本発明のキレート色素が10~90mol%で、残部が同一構造のアゾ系化合物のみを配位子として有するキレート色素である場合である。

with, it is a satisfactory.

optical recording medium of this invention may use chelate dye of this invention which raises the purity with refining, in addition with aforementioned without refining chelate dye of this invention which method 1. method 2, other technique is acquired, (While it is a blend) touse is possible.

Furthermore it refines, recrystallization, various chromatography etc, usually with the known method, it is possible

In optical recording medium of this invention, ratio of chelate dye of this invention which isoccupied in full color elementary quantity in recording layer is preferably 5 mole % or more, more preferably 10 mole % or more.

This, in case of optical recording medium which chelate dye of this invention multiple kinds is included, is lower limit regarding total of chelate dye of said multiple kinds.

When it is under 5 mole %, there is a possibility performance of the chelate dye of this invention not appearing in satisfactory.

Furthermore, there is not a upper limit in ratio of chelate dye of this invention. Concerning chelate dye which is acquired with any method of method 1 and method 2, when those which were refined are used for optical recording medium, the upper limit of ratio is 100 mole %.

In addition, without refining chelate dye which is acquired with the method 1 when you use, ratio of chelate dye of this invention, when ligand exchange reaction reaches to equilibrium state, because it becomes maximum, is 50 mole % or less usually, concerning compound 1 kind.

Furthermore, recording layer of optical recording medium of this invention, in range whichdoes not do performance of this invention, may include chelate dye and theother dye, namely cyanine dye, phthalocyanine type pigment and azo dye, triaryl methane dye, squarylium dye, metal-containing indoaniline dye etc which possess only azo type compound of same structure which is selected from midst of azo type compound which is displayed with General Formula (I) and General Formula (II) as ligand.

Ratio which chelate dye (When multiple kinds it includes, total amount) of this invention occupies vis-a-vis full color elementary quantity which is included in preferably, recording layer, is with 5 - 95 mol%, as for remainder, possesses only azo type compound of same structure as ligand when it is a chelate dye which.

When chelate dye of more preferably, this invention with 10 - 90 mol%, it is a chelate dye where remainder has only azo type compound of same structure as ligand, is.

る場合である。

前記した方法 1、方法 2、その他の方法による色素合成プロセスにおける反応溶液中、または光学記録媒体の記録層形成プロセスにおける記録層形成用溶液中の、本発明のキレート色素の含有量は液相クロマトグラフィを利用して測定し、管理すればよい。

[0064]

本発明の光学記録媒体は、基本的には基板と、キレート色素を含む記録層とから構成されるものであるが、必要に応じて基板上に下引き層を設けてもよい。

なお、好ましい層構成の一例としては、記録層上に反射層および保護層を順次積層して高反射率の媒体とし、追記型の記録メディアとすることが挙げられる。

このような基板としては、例えばアクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン系樹脂(特に非晶質ポリオレフィン)、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、エポキシ樹脂などの樹脂からなるもの、ガラスからなるもの、ガラス上に光硬化性樹脂などの放射線硬化性樹脂からなる樹脂層を設けたもの等が挙げられる。

高生産性、コスト、耐吸湿性等の点からは、射 出成型ポリカーボネートが好ましい。

[0065]

耐薬品性、耐吸湿性等の点からは、非晶質ポリオレフィンが好ましい。

また高速応答性等の点からは、ガラス基板が好 ましい。

記録層に接して樹脂基板または樹脂層を設け、 その樹脂基板または樹脂層上に、記録再生光 用の案内溝やピットを設けてもよい。

本発明の光学記録媒体におけるアゾ系化合物と金属から形成されるアゾ金属キレート色素の記録層の膜厚は 10nm から 5000nm、好ましくは70nm から 3000nm である。

[0066]

記録層の成膜方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、ドクターブレード法、キャスト法、スピナー法、浸漬法など一般に行われている薄膜形成法で製膜することができるが、量産性、コス

Before in reaction solution with method 1, method 2, other method which were inscribed in dye synthesis process, or if in solution for recording layer formation in recording layer formation processing of the optical recording medium, content of chelate dye of this invention measures making use of the liquid phase chromatography and should have managed.

[0064]

optical recording medium of this invention is something which is constituted from the recording layer which includes substrate and chelate dye in basic, but it ispossible to provide subbing layer on according to need substrate.

Furthermore, sequential laminating reflective layer and protective layer on recording layer as one example of desirable layer configuration, it makes medium of high reflectivity, makes the recording media of added signal type it is listed.

ĺ

As this kind of substrate, for example acrylic resin, methacrylate resin, polycarbonate resin, polyolefin resin (Especially amorphous polyolefin), those which consist of polyester resin, polystyrene resin, epoxy resin or other resin. Those which consist of glass. You can list those etc which provide resin layer which consists of the photocurable resin or other radiation curable resin on glass.

high productivity. cost, injection molding polycarbonate is desirable from moisture absorption resistance or other point.

[0065]

amorphous polyolefin is desirable from chemical resistance, moisture absorption resistance or other point.

In addition, glass substrate is desirable from high speed responsiveness or other point.

Touching to recording layer, it provides resin substrate or resin layer, is possible to resin substrate or on resin layer, to provide recording and reproduction Mitsumochi guide groove and pit.

film thickness of recording layer of azo metal chelate dye which is formed from azo type compound and metal in optical recording medium of this invention from 10 nm is 3000 nm from 5000 nm, preferably 70 nm.

[0066]

As film formation method of recording layer, vacuum vapor deposition method, sputtering method, doctor blade method, casting method, spinner method, immersion method etc film manufacture it is possible with thin film

ト面からはスピナー法が好ましい。

また、必要に応じてパインダーを使用することも できる。

バインダーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ケトン系樹脂、ニトロセルロース、酢酸セルロース、ポリビニルブチラール、ポリカーボネートなど既知のものが用いられる。

この場合、本発明のキレート色素は記録層中に10 重量%以上含有されていることが好ましい。

[0067]

スピナー法による製膜の場合、回転数は 500~15000rpm が好ましく、スピンコートの後、場合によっては、加熱あるいは溶媒蒸気にあてるなどの処理を行ってもよい。

キレート色素の安定性や耐光性向上のために、記録層中に一重項酸素クエンチャーとして遷移金属キレート化合物(例えばアセチルアセトナートキレート、ビスフェニルジチオール、サリチルアルデヒドオキシム、ビスジチオ- α- ジケトン)などを含有させてもよく、また記録感度向上のために金属系化合物などの記録感度向上剤を含有させてもよい。

この金属系化合物とは、遷移金属などの金属が原子、イオン、クラスターなどの形で化合物に含まれるものであり、例えばエチレンジアミン系錯体、アゾメチン系錯体、フェニルヒドロキシシアミン系錯体、フェナントロリン系錯体、ジヒドロキシアゾベンゼン系錯体、ジオキシム系錯体、ニトロソアミノフェノール系錯体、ピリジルトリアジン系錯体、アセチルアセトナート系錯体、メタロセン系錯体、ポルフィリン系錯体のような有機金属化合物が挙げられる。

金属原子としては特に限定されないが、遷移金属であることが好ましい。

[0068]

ドクターブレード法、キャスト法、スピナー法、浸 漬法、特にスピナー法などの塗布方法により記 録層を形成する場合の塗布溶媒としては、本発 明の色素を溶解し、かつ基板を侵さない溶媒な ら何でもよく、特に限定されない。

例えば、ジアセトンアルコール、3-ヒドロキシ-3-メチル-2- ブタノンなどのケトンアルコール系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセロソルブ系溶媒、n-ヘキサン、n-オクタンなどの炭化水素系溶媒、シクロヘキサン、メチルシク

forming method which is done generally, but spinner method is desirable from the mass productivity, cost aspect.

In addition, it can also use according to need binder.

As binder, it can use known ones such as polyvinyl alcohol, polyvinyl pyrrolidone, ketone resin, nitrocellulose, cellulose acetate, polyvinyl butyral, polycarbonate.

In this case, chelate dye of this invention 10 weight % or more is contained in the recording layer, it is desirable.

[0067]

With spinner method in case of film manufacture, rotation rate 500 - 15000 rpm isdesirable, after and when spin coating depending, is possible to do the or other treatment which it applies to heating or solvent vapor.

It is possible stability of chelate dye and because of light resistance improvement, tocontain transition metal chelate compound (for example acetoacetonate chelate, bis phenyl dithiol, salicyl aldehyde oxime, bis dithio-;al-diketone) etc in recording layer as singlet oxygen quencher, in addition for recording sensitivity improvement to contain metallic compound or other recording sensitivity improver is possible.

This metallic compound, transition metal or other metal being atom, ion, cluster or other shape, being something which isincluded in compound, you can list organometallic compound like for example ethylenediamine complex, azomethine type complex, phenyl hydroxy Xia $\geq \nu$ complex, phenanthroline complex, dihydroxy azobenzene complex, dioxime complex, nitroso amino phenol type complex, pyridyl triazine type complex, acetoacetonate complex, metallocene type complex, porphyrin complex.

As metal atom especially it is not limited. It is a transition metal, it is desirable.

[0068]

It melts dye of this invention as application solvent when recording layer is formed with doctor blade method, casting method, spinner method, immersion method, especially spinner method or other application method, if solvent which at same timedoes not damage substrate it is good anything, especially is notlimited.

You can list for example diacetone alcohol. 3- hydroxy-3-methyl -2- butanone or other ketone alcoholic solvent, methyl cellosolve, ethyl cellosolve or other cellosolve type solvent, n-hexane, n-octane or other hydrocarbon solvent, cyclohexane, methylcyclohexane, ethyl

ロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、n-ブチルシクロヘキサン、tert-ブチルシクロヘキサン、さびの炭化水素系溶媒、ジイソプルピルエーテル、ジブチルエーテルなどのエーテル系溶媒、テトラフルオロプロパノール、オクタフルオロペンタノールなどのパーフルオロアルキルアルコール系溶媒、乳酸メチル、乳酸エチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチルなどのヒドロキシエステル系溶媒などが挙げられる。

真空蒸着法の場合は、例えば本発明の色素と、必要に応じて他の色素や各種添加剤等の記録層成分を、真空容器内に設置されたるつぼに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで $10^{-2}\sim10^{-5}$ Pa 程度にまで排気した後、るつぼを加熱して記録層成分を蒸発させ、るつぼと向き合って置かれた基板上に蒸着させることにより、記録層を形成する。

記録層の上には、反射層を形成してもよく、その 膜厚は好ましくは、厚さ50~300nm である。

反射層の材料としては、再生光の波長で反射率の十分高いもの、例えば、Au、Al、Ag、Cu、Ti、Cr、Ni、Pt、Ta、Cr 及び Pd の金属を単独あるいは合金にして用いることが可能である。

この中でも Au、Al、Ag は反射率が高く反射層の材料として適している。

これらを主成分とする以外に下記のものを含ん でいても良い。

例えば、Mg、Se、Hf、V、Nb、Ru、W、Mn、Re、Fe、Co、Rh、Ir、Cu、Zn、Cd、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Bi などの金属及び半金属を挙げることができる。

なかでも Ag を主成分としているものはコストが 安い点、高反射率が出やすい点、更に後で述 べる印刷受容層を設ける場合には地色が白く 美しいものが得られる点等から特に好ましい。

ここで主成分とは含有率が 50%以上のものをいう。

金属以外の材料で低屈折率薄膜と高屈折率薄膜を交互に積み重ねて多層膜を形成し、反射層 として用いることも可能である。

反射層を形成する方法としては、例えば、スパッ タ法、イオンプレーティング法、化学蒸着法、真 cyclohexane, dimethyl cyclohexane and n- butyl cyclohexane, t- butyl cyclohexane, cyclooctane or other hydrocarbon solvent, diiso \mathcal{I} jpll pyr ether, dibutyl ether or other ether solvent, tetrafluoropropanol, octafluoro pentanol or other perfluoroalkyl alcoholic solvent, methyl lactate, ethyl lactate, 2- hydroxy methyl isobutyrate or other hydroxy ester type solvent etc.

Case of vacuum vapor deposition method, dye and according to need other dye and various additives or other recording layer component of for example this invention, you insert in crucible which is installed inside the vacuum container, inside vacuum container with suitable vacuum pump exhaust after doing, you heat crucible to $10 < \sup -2 \sim 10^{-5}$ Pa extent and you form recording layer recording layer component evaporating, crucible by vapor deposition doing on substrate to face

It is possible to form reflective layer on recording layer, film thickness is preferably, thickness 50~300 nm.

As material of reflective layer, at wave length of playback light fully of reflectivity high ones. It uses metal of for example Au, Al, Ag, Cu, Ti, Cr, Ni, Pt, Ta, Cr and Pd in alone or alloy it is possible.

Even among these Au. Al. Ag reflectivity is suitable to be high as the material of reflective layer.

Other than designating these as main component, it is good including below-mentioned ones.

for example Mg, Se, Hf, V, Nb, Ru, W, Mn, Re, Fe, Co, Rh, Ir, Cu, Zn, Cd, Ga, In, Si, Ge, Te, Pb, Po, Sn, Bi or other metal and semimetal can be listed.

Those which designate Ag as main component even among themespecially are desirable from when point, point where the high reflectivity is easy to come out and furthermore printing receiving layer which isexpressed afterwards is provided, those which background color white arebeautiful are acquired point etc whose cost is cheap.

main component content means thing of 50% or more here.

Accumulating low index of refraction thin film and high index of refraction thin film alternately with material otherthan metal, to form multilayer film, also it is possible to use as the reflective layer.

You can list for example sputtering method, ion plating method, chemical vapor deposition method, vacuum vapor

空蒸着法等が挙げられる。

また、基板の上や反射層の下に反射率の向上、記録特性の改善、密着性の向上等のために公知の無機系または有機系の中間層、接着層を設けることもできる。

反射層の上に形成する保護層の材料としては、 反射層を外力から保護するものであれば特に 限定されない。

有機物質の材料としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂、UV 硬化性樹脂 等を挙げることができる。

また、無機物質としては、SiO₂、SiN₄、MgF₂、 SnO₂等が挙げられる。

熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などは適当な溶 剤に溶解して塗布液を塗布し、乾燥することに よって形成することができる。

UV 硬化性樹脂は、そのままもしくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製した後にこの塗布液を塗布し、UV 光を照射して硬化させることによって形成することができる。

UV 硬化性樹脂としては、例えば、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレートなどのアクリレート系樹脂を用いることができる。

これらの材料は単独であるいは混合して用いて も良いし、1 層だけではなく多層膜にして用いて も良い。

保護層の形成方法としては、記録層と同様にスピンコート法やキャスト法等の塗布法やスパッタ法や化学蒸着法等の方法が用いられるが、この中でもスピンコート法が好ましい。

保護層の膜厚は、一般に $0.1 \sim 100 \, \mu\,\mathrm{m}$ の範囲であるが、本発明においては、 $3\sim 30 \, \mu\,\mathrm{m}$ が好ましい。

[0069]

本発明の光学記録媒体の記録層は、基板の両面に設けてもよいし、片面に設けてもよい。

また反射層面に、更に基板を貼り合わせてもよく、また反射層相互を内面として対向させ、光学記録媒体2枚を貼り合わせてもよい。

基板鏡面側(記録層等を有していない面)に、表面保護やゴミ付着防止のため、紫外線硬化性

deposition method etc as method which forms reflective layer.

In addition, it is possible also on substrate and under reflective layer toprovide inorganic type of public knowledge or intermediate layer, adhesive layer of organic type improvement or other for improving reflectivity, improvement and adhesion of recording characteristic.

If it is something which protects reflective layer from external force as the material of protective layer which is formed on reflective layer, especially it is notlimited.

As material of organic substance, thermoplastic resin, thermosetting resin, electron beam curable resin and UV hardening resin etc can belisted.

In addition, you can list SiO_2 , SiN_4 , $Mg F_2$, SnO_2 etc as inorganic substance.

Melting thermoplastic resin, thermosetting resin etc in suitable solvent, coating fabric it does the coating solution, it can form it dries with.

That way or melting in suitable solvent, after manufacturing coating solution, this coating solution coating fabric it does UV hardening resin, can irradiate UV light andit can form it hardens with.

As UV hardening resin, for example urethane acrylate, epoxy acrylate, polyester acrylate or other acrylate type resin can be used.

Or mixing with alone, it is good using these material and, not only 1 layer and it is good using in multilayer film.

As formation method of protective layer, it can use spin coating method and casting method or other painting method and the sputtering method and chemical vapor deposition method or other method in same way as recording layer, but even among these spin coating method is desirable.

film thickness of protective layer is range of 0.1 - 100;mu m generally, but regarding to this invention, 3 - 30;mu m are desirable.

[0069]

It is possible to both surfaces of substrate to provide recording layer of the optical recording medium of this invention, and, it is possible to one surface to provide.

In addition furthermore it is possible to reflective layer aspect, to pastetogether substrate, opposing in addition as reflective layer mutual inside surface, topaste together optical recording medium 2 it is possible.

In substrate mirror surface side (Surface which has not possessed recording layer etc), because of surface protection

樹脂層や無機系薄膜を成膜してもよい。

[0070]

なお、記録再生光の入射面ではない面に、インクジェット、感熱転写などの各種プリンター、あるいは各種筆記具にて記入(印刷)可能な印刷受容層を設けてもよい。

上記のようにして得られた光学記録媒体への記録は、基板の両面または片面に設けた記録層に 100nm 程度に収束したレーザー光、好ましくは、半導体レーザーの光をあてることにより行う。

レーザー光の照射された部分には、レーザー光 エネルギーの吸収による、分解、発熱、溶融な どの記録層の熱的変形が起こる。

[0071]

記録された情報の再生は、レーザー光により、 熱的変形が起きている部分と起きていない部分 の反射率の差を読み取ることにより行う。

本発明の光学記録媒体について使用されるレーザー光は、N₂、He-Cd、Ar、He-Ne、ルビー、半導体、色素レーザーなどが挙げられるが、特に軽量、取り扱いの容易さ、コンパクトな点から半導体レーザーが好適である。

[0072]

【実施例】

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、かかる実施例はその要旨を越えない限り、 本発明を限定するものではない。

実施例1

a)化合物製造例

[0073]

【化37】

and rubbish deposition prevention, film formation it is possible to do ultraviolet light curing resin layer and inorganic type thin film.

[0070]

Furthermore, entry (Printing) it is possible to surface which is not a incident facet of recording and reproduction light, to provide possible printing receiving layer with the inkjet, thermal transfer or other various printer, or various writing tool.

It records to optical recording medium which it acquires as description above, by allowing to shine light of laser light, preferably, semiconductor laser which in recording layer which is provided in both surfaces or one surface of substrate is focused in 100 nm extent.

With absorption of laser light energy, disassembly and thermal deformation of heat emission, dissolving or other recording layer happen in portion where laser light wasirradiated.

[0071]

It does regeneration of information which is recorded, portion where thermal deformation occurs due to laser light, by grasping difference of reflectivity of portion which does not occur.

As for laser light which is used concerning optical recording medium of this invention, youcan list N_2 , He-Cd , Ar, He-Ne , ruby, semiconductor, dye laser etc, but semiconductor laser is ideal from ease, compact point ofespecially light weight, handling.

[0072]

[Working Example(s)]

this invention is explained concretely with below Working Example, but if this Working Example does not exceed gist, it is not something which limits the this invention.

Working Example 1

a)compound production example

[0073]

[Chemical Formula 37]

[0074]

上記化合物 A2g と化合物 B2g をメタノール 200ml に溶解し、不溶物を濾過した後、25 deg C で攪拌しながら、酢酸ニッケル 4 水和物 0.4g をメタノール 20ml に溶解させたものを 5 分間かけて滴下した。

これをさらに 25 deg C で 1 時間攪拌し、生成した固体を濾過し、メタノールで固体を洗浄、乾燥して下記構造式で表される化合物の混合物を得た。

[0075]

【化 38】

[0076]

b)記録媒体作成例

上記化合物 C、D、E の混合物(モル比は C:D:E=24:50:26)0.3g をオクタフルオロペンタノール 10ml に溶解し、孔径 220nm のフィルターで濾過し、色素溶液を得た。

この色素溶液をあらかじめ案内溝を成形した射 出成形ポリカーボネート製樹脂基板(直径 12cm) 上に滴下し、スピナー法により塗布した。

[0074]

While melting above-mentioned compound A2g and compound B2g in methanol 200 ml, after filtering insoluble matter, agitating with 25 deg C, 5 min applyingthose which melt nickel acetate tetrahydrate 0.4g in methanol 20 ml, it dripped.

Furthermore 1 hour agitating this with 25 deg C, filtering solid which is formed, with methanol washing and drying solid itacquired blend of compound which is displayed with thebelow-mentioned structural formula.

[0075]

[Chemical Formula 38]

[0076]

b)recording medium preparation example

blend of above-mentioned compound C, D, E (As for mole ratio C:D:E=24:50:26) it melted 0.3 g in the octafluoro pentanol 10 ml, filtered with filter of hole diameter 220 nm, acquired dye solution.

It dripped this dye solution on injection molding polycarbonate resin substrate (diameter 12 cm) which guide groove formedbeforehand, coating fabric it did with spinner method.

塗布後、80 deg C で 5 分間乾燥した。 塗布膜の最大吸収波長は 708nm であった。

[0077]

次にこの塗布膜の上にスパッタリング法により 膜厚 1000Åの銀膜を製膜し、反射層を形成した。

さらにこの反射膜の上に紫外線硬化樹脂をスピンコートし、これに紫外線を照射して硬化させ、厚さ5 μ m の保護層を形成した。

c)評価例

上記記録媒体を 5.6m/s で回転させながら、中心 波長 780nm のレーザー光を、記録パワー 9.5mW で照射し、EFM 信号を記録した。

次にこの記録部を中心波長 780nm の CD プレーヤーを用いて再生したところ、良好な再生信号を得た。

本ディスクの、耐光性(キセノンフェードメーター加速テスト20時間)及び保存安定性試験(70 deg C85%RH100 時間)試験を行ったところ、初期と比べて感度及び記録特性の劣化は見られず、光学記録媒体として極めて優れたものであった。

実施例2

b)記録媒体作成例

前記化合物 C0.15gと化合物 E0.15g(いずれもキレート色素)をオクタフルオロペンタノール 10mlに溶解し、室温(約 20 deg C)で 24 時間放置した後、これをフィルターで濾過し、得られた色素溶液を用いた以外は、実施例 1(b)と同様に光学記録媒体を作成した。

なお、色素溶液中の化合物 C、D および E の割 合は 24:50:26(モル比)であった。

c)評価例

上記記録媒体を 5.6m/s で回転させながら、中心 波長 780nm のレーザー光を、記録パワー 9.5mW で照射し、EFM 信号を記録した。

次にこの記録部を中心波長 780nm の CD プレーヤーを用いて再生したところ、良好な再生信号を得た。

本ディスクの、耐光性(キセノンフェードメーター加速テスト20時間)及び保存安定性試験(70 deg C85%RH100 時間)試験を行ったところ、初期と比べて感度及び記録特性の劣化は見られず、光学記録媒体として極めて優れたものであっ

After coating fabric, 5 min it dried with 80 deg C.

maximum absorption wave length of coated film was 708 nm.

[0077]

Next silver film of film thickness 1000 \Box film manufacture was done on this coated film with the sputtering method, reflective layer was formed.

Furthermore spin coating doing ultraviolet light curing resin on this reflective film, irradiating ultraviolet light to this and hardening, it formed protective layer of thickness 5; mu m.

c)evaluation example

While above-mentioned recording medium turning with 5.6 m/s, it irradiated laser light of center wavelength 780 nm, with recording power 9.5 mW, recorded EFM signal.

Ö

9.5

Next this recording part making use of CD player of center wavelength 780 nm when regeneration itdoes, satisfactory playback signal was acquired.

light resistance of this disk (xenon fade meter accelerated test 2 0 hour) and when storage stability test (70 deg C85%RH10 0 hour) test was done, thosewhere deterioration of sensitivity or recording characteristic is not seen incomparison with initial stage, quite is superior as optical recording medium.

Working Example 2

b)recording medium preparation example

Aforementioned compound C0.1 5g and compound E0.1 5g (Which chelate dye) were melted in octafluoro pentanol 10 ml,with room temperature (Approximately 20 deg C) 24 hours after leaving, this was filtered with the filter, other than using dye solution which is acquired, Working Example 1 (b) with optical recording medium was drawn up in same way.

Furthermore, compound C, D in dye solution and ratio of E 24: 50:were 26 (mole ratio).

c)evaluation example

While above-mentioned recording medium turning with 5.6 m/s, it irradiated laser light of center wavelength 780 nm, with recording power 9.5 mW, recorded EFM signal.

Next this recording part making use of CD player of center wavelength 780 nm when regeneration itdoes, satisfactory playback signal was acquired.

light resistance of this disk (xenon fade meter accelerated test 2 0 hour) and when storage stability test (70 deg C85%RH10 0 hour) test was done, thosewhere deterioration of sensitivity or recording characteristic is not seen incomparison with initial stage, quite is superior as optical recording medium.

た。

比較例1

b)記録媒体作成例

化合物 CO.3g をオクタフルオロペンタノール 10ml に溶解し、フィルターで濾過して得られた色素溶液を用いた以外は、実施例 1(b)と同様に光学記録媒体を作成した。

c)評価例

上記記録媒体を 5.6m/s で回転させながら、中心 波長 780nm のレーザー光を、記録パワー 9.5mW で照射し、EFM 信号を記録した。

次にこの記録部を中心波長 780nm の CD プレーヤーを用いて再生したところ、信号読み出すことができなかった。

さらに上記記録媒体を 5.6m/s で回転させながら、中心波長 780nm のレーザー光を、記録パワー12.5mW で照射し、EFM 信号を記録し、この記録部を中心波長 780nm の CD プレーヤーを用いて再生したところ、良好な再生信号を得た。

[0078]

実施例1および2の(c)光学記録例では、比較例1よりも低い記録パワーで良好な記録が可能であることから、本発明の化合物を用いた光学記録媒体は感度が良く、高速記録に適していることがわかる。

比較例2

(b)記録媒体作成例

前記化合物 E0.3g をオクタフルオロペンタノール 10ml に溶解し、フィルターで濾過して得られた色素溶液を用いた以外は、実施例 1(b)と同様に光学記録媒体を作成した。

(c)評価例

上記記録媒体を 5.6m/s で回転させながら、中心 波長 780nm のレーザー光を、記録パワー 9.5mW で照射し、EFM 信号を記録した。

次にこの記録部を中心波長 780nm の CD プレーヤーを用いて再生したところ、良好な再生信号を得た。

本ディスクの、耐光性(キセノンフェードメーター加速テスト20時間)及び保存安定性試験(70 deg C85%RH100 時間)試験を行ったところ、初期と比べて感度及び記録特性の劣化が極めて激し

initial stage, quite is superior as optical recording medium.

Comparative Example 1

b)recording medium preparation example

It melted compound C0.3g in octafluoro pentanol 10 ml, filtered with filter and otherthan using dye solution which is acquired, Working Example 1 (b) with it drew up optical recording medium in same way.

c)evaluation example

While above-mentioned recording medium turning with 5.6 m/s, it irradiated laser light of center wavelength 780 nm, with recording power 9.5 mW, recorded EFM signal.

Next this recording part making use of CD player of center wavelength 780 nm when regeneration itdoes, signal it reads out, it was not possible.

Furthermore above-mentioned recording medium while turning with 5.6 m/s, itirradiated laser light of center wavelength 780 nm, with recording power 12.5 mW, recorded EFM signal, this recording part making use of CD player of center wavelength 780 nm when regeneration itdoes, it acquired satisfactory playback signal.

[0078]

With (c) optical recording example of Working Example 1 and 2, from fact that satisfactoryrecord is possible with low recording power in comparison with Comparative Example 1, asfor optical recording medium which uses compound of this invention sensitivity is good, issuitable for high speed recording understands.

Comparative Example 2

(b) recording medium preparation example

It melted aforementioned compound E0.3g in octafluoro pentanol 10 ml, filtered with the filter and other than using dye solution which is acquired, Working Example 1 (b) with it drew up optical recording medium in same way.

(c) evaluation example

While above-mentioned recording medium turning with 5.6 m/s, it irradiated laser light of center wavelength 780 nm, with recording power 9.5 mW, recorded EFM signal.

Next this recording part making use of CD player of center wavelength 780 nm when regeneration itdoes, satisfactory playback signal was acquired.

light resistance of this disk (xenon fade meter accelerated test 2 0 hour) and when storage stability test (70 deg C85%RH10 0 hour) test was done, deterioration of sensitivity and recording characteristic quite was extreme incomparison with

く、記録、再生ができなかった。

[0079]

実施例 1 および 2 の光学記録媒体は、比較例 2 よりも耐光性、保存安定性がよいことから、光学 記録媒体として優れていることがわかる。

実施例3

b)記録媒体作成例

[0080]

【化39】

initial stage, recording and regeneration was not possible. [0079]

optical recording medium of Working Example 1 and 2 is superior from fact that light resistance, storage stability isgood in comparison with Comparative Example 2, as optical recording medium, understands.

Working Example 3

b)recording medium preparation example

[0080]

[Chemical Formula 39]

化合物G

[0081]

上記化合物 F0.15g と化合物 G0.15g (いずれもキレート色素)をオクタフルオロペンタノール 10ml に溶解し、室温(20 deg C)で 24 時間放置し、これをフィルターで濾過して得られた色素溶液を用いた以外は、実施例 1(b)と同様に、光学記録媒体の作成を行った。

塗布膜の最大吸収波長は 715nm であった。

なお、色素溶液中の F:H:G の割合は

[0081]

It melted above-mentioned compound F0.1 5g and compound G0.1 5g (Which chelate dye) in octafluoro pentanol 10 ml, 24 hours left with room temperature (20 deg C), filtered this with filter and otherthan using dye solution which is acquired, Working Example 1 (b) with in sameway, it drew up optical recording medium.

maximum absorption wave length of coated film was 715 nm.

Furthermore, ratio of F:H:G in dye solution 24: 50: was 26

24:50:26(モル比)であった。

c) 光学記録例

上記記録媒体を 5.6m/s で回転させながら、中心 波長 780nm のレーザー光を、記録パワー 12.5mW で照射し、EFM 信号を記録した。

[0082]

次にこの記録部を中心波長 780nm の CD プレーヤーを用いて再生したところ、良好な再生信号を得た。

比較例3

b)記録媒体作成例

前記化合物 F0.3g をオクタフルオロペンタノール 10ml に溶解したが、溶解度が低く完溶しなかったため、溶け残った色素をフィルターでろ過して 得られた色素溶液を用いた以外は、実施例 1(b) と同様に光学記録媒体を作成した。

c)評価例

上記記録媒体を 5.6m/s で回転させながら、中心 波長 780nm のレーザー光を、記録パワー 12.5mW で照射し、EFM 信号を記録した。

[0083]

次にこの記録部を中心波長 780nm の CD プレーヤーを用いて再生したところ、信号読み出すことができなかった。

比較例 4

b)記録媒体作成例

前記化合物 G0.3gをオクタフルオロペンタノール 10ml に溶解したが、溶解度が低く完溶しなかったため、溶け残った色素をフィルターでろ過して 得られた色素溶液を用いた以外は、実施例 1(b) と同様に光学記録媒体を作成した。

c)評価例

光学記録例

上記記録媒体を 5.6m/s で回転させながら、中心 波長 780nm のレーザー光を、記録パワー 12.5mW で照射し、EFM 信号を記録した。

[0084]

次にこの記録部を中心波長 780nm の CD プレーヤーを用いて再生したところ、信号読み出すことができなかった。

(mole ratio).

c)optical recording example

While above-mentioned recording medium turning with 5.6 m/s, it irradiated laser light of center wavelength 780 nm, with recording power 12.5 mW, recorded EFM signal.

[0082]

Next this recording part making use of CD player of center wavelength 780 nm when regeneration itdoes, satisfactory playback signal was acquired.

Comparative Example 3

b)recording medium preparation example

Aforementioned compound F0.3g was melted in octafluoro pentanol 10 ml, but because the solubility to be low completely dissolving it does not do, it dissolved and filtering dye which remains with filter, other than using dye solution which it acquires, Working Example 1 (b) with it drew up optical recording medium in sameway.

c)evaluation example

While above-mentioned recording medium turning with 5.6 m/s, it irradiated laser light of center wavelength 780 nm, with recording power 12.5 mW, recorded EFM signal.

[0083]

Next this recording part making use of CD player of center wavelength 780 nm when regeneration itdoes, signal it reads out, it was not possible.

Comparative Example 4

b)recording medium preparation example

Aforementioned compound G0.3g was melted in octafluoro pentanol 10 ml, but because the solubility to be low completely dissolving it does not do, it dissolved and filtering dye which remains with filter, other than using dye solution which it acquires, Working Example 1 (b) with it drew up optical recording medium in sameway.

c)evaluation example

optical recording example

While above-mentioned recording medium turning with 5.6 m/s, it irradiated laser light of center wavelength 780 nm, with recording power 12.5 mW, recorded EFM signal.

[0084]

Next this recording part making use of CD player of center wavelength 780 nm when regeneration itdoes, signal it reads out, it was not possible.

実施例3は、比較例3、4よりも光学記録媒体として優れていることがわかる。

[0085]

【発明の効果】

本発明により、必要とされる種々の性能を高い 水準で満たす、バランスのよい光学記録媒体を 提供することができる。 Working Example 3 is superior as optical recording medium in comparison with Comparative Example 3, 4, understands.

[0085]

[Effects of the Invention]

By this invention, various performance which is needed is filled up with high level, optical recording medium whose balance is good can be offered.